Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

168. BAND, 4. HEFT

MIT 30 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 3. JULI 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 168 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen Seite

Gregorowicz, Z., Beitrag zur colorimetrischen Bestimmung von Nickel mit Dimethylglyoxim. Mit 6 Textabbildungen 241

Grasshoff, K., und H. Hahn, Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. I. Mitteilung. Zur Polarographie der Molybdatokieselsäure. Mit 11 Textabbildungen 247

Plaetschke, H., Schnellbestimmung von SO_3 in Aluminiumsulfat 264

Werner, H., Serienbestimmung von Bor in Sedimentgesteinen. Mit 1 Textabbildung 266

Umland, F., und W. Hoffmann, Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. V. Oxinate vom Zink, Cadmium und Quecksilber und ihre Koordinationsverbindungen mit Alkoholen und Aminen. Mit 9 Textabbildungen 268

Die Wiedergabe von Gebräuchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Schlesischen Technischen Hochschule Gliwice, Polen

Beitrag zur colorimetrischen Bestimmung von Nickel mit Dimethylglyoxim

Von

ZBIGNIEW GREGOROWICZ

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. Februar 1959)

Im Jahre 1924 wurde von F. FEIGL[3] zum erstenmal beobachtet, daß eine Nickelionen enthaltende Lösung eine stark rote Färbung annimmt, sobald man ihr im alkalischen Medium eine Dimethylglyoximlösung, sowie Bleidioxyd als Oxydationsmittel zufügt. Diese Reaktion wurde von A. ROLLET[15] zur colorimetrischen Bestimmung von Nickel angewandt.

In späteren Arbeiten wurden als Oxydationsmittel bei der colorimetrischen Bestimmung von Nickel mit Dimethylglyoxim in verschiedenen Stoffen wäßrige Lösungen von Brom[1,9,10,12,13,16,17], Jod[5–7], sowie Persulfat[2,8,11] benutzt. A. MITCHELL u. M. MELLON[12] prüften die Beständigkeit der entstehenden Färbung in einer wäßrigen oder Äthanol enthaltenden Lösung und bestimmten auch den Einfluß einzelner anderer Ionen auf den Extinktionswert.

Da die in der Literatur angegebenen analytischen Methoden gewisse Verschiedenheiten aufwiesen, hatte ich bereits in einer früheren Arbeit[5] den Einfluß verschiedener Mengen und Konzentrationen alkoholischer Dimethylglyoximlösungen auf den Extinktionswert bestimmt. Es zeigte sich, daß mit zunehmenden Äthanolmengen, welche man hinzufügte bevor die Lösung mit Ammoniak versetzt wurde, die Stärke der Färbung abnahm. Bei Anwendung von Diphenylglyoxim[4] zur colorimetrischen Nickelbestimmung wurde der Extinktionswert von den Äthanolmengen nicht beeinflußt.

E. PASSAMANECK[14] bestimmte kleine Nickelmengen in Anwesenheit eines Überschusses anderer Ionen, insbesondere Eisen(III)-ionen, durch Fällung von Nickel mittels Dimethylglyoxim in einer ammoniakalischen Citratlösung. Alsdann wurde der Niederschlag in Pyridin aufgelöst und es wurden Vergleichsmessungen mit Standardlösungen vorgenommen.

Ich suchte in systematischen Versuchen die Bedingungen der Nickelbestimmung in Gegenwart überschüssiger Eisen(III)-ionen ohne deren vorherige Abtrennung festzustellen. Nachstehend wird über die Ergebnisse dieser Versuche berichtet.

Versuchsteil

Geräte. Die Lichtdurchlässigkeitsmessungen wurden mit dem Spektrophotometer von Beckman, Modell DU, sowie mit dem visuellen Pulfrich-Photometer der Firma Carl Zeiss, Jena, mit kompletten S-Filtern, ausgeführt. Die Messungen wurden in Küvetten, Typus C, 4,997 cm Länge durchgeführt.

Reagentien. Nickelsulfat-Stammlösung mit 10 μg Ni^{2+}/ml; gesättigte wäßrige Jodlösung; gesättigte wäßrige Seignettesalzlösung; 0,1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung; 2 n Ammoniak.

Farbreaktion

In 50 ml-Meßkölbchen wurde mit einer Mikrobürette die Nickelstammlösung eingefüllt; dann wurden 4 ml gesättigte wäßrige Seignettesalzlösung, 1 ml alkoholische 0,1%ige Dimethylglyoximlösung, 8 ml gesättigte wäßrige Jodlösung, sowie einige

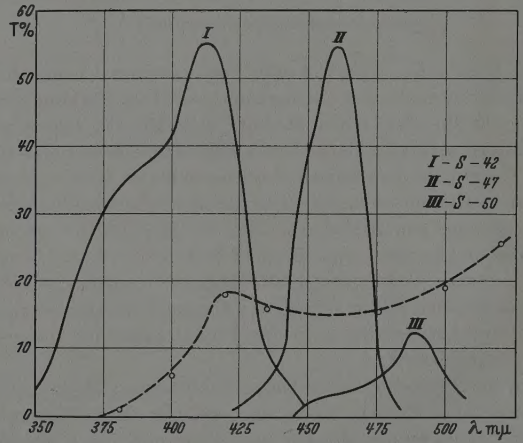

Abb. 1. Durchlässigkeitskurve des Nickeldimethylglyoximkomplexes (gestrichelte Kurve) und Durchlässigkeitskurven der Filter (ausgezogene Kurven)

Tropfen 2n Ammoniak zugefügt. Nach 2 min langem Schütteln wurden die Kölbchen bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt. Die Extinktion wurde 5—6 min nach dem Zusatz der Ammoniaklösung gemessen.

In Abb. 1 sind die Lichtdurchlässigkeitskurven des Nickeldimethylglyoximkomplexes (gestrichelte Kurve) und die Lichtdurchlässigkeitskurven der S-Filter des Pulfrich-Photometers (ausgezogene Kurve) dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, daß sich zur Extinktionsmessung farbiger Nickeldimethylglyoximlösungen das Filter S 47 am besten eignet.

Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf den Extinktionswert

Es wurden spektrophotometrische Messungen vorgenommen, um den etwaigen Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung auf den Extinktionswert festzustellen. Alle Messungen wurden in Lösungen vorgenommen, welche in 50 ml 50μg Nickel, 4 ml gesättigte wäßrige Seig-

nettesalzlösung und verschiedene Mengen Eisen(III)-ionen enthielten. Die Extinktionskurven des Nickeldimethylglyoximkomplexes in Ab-

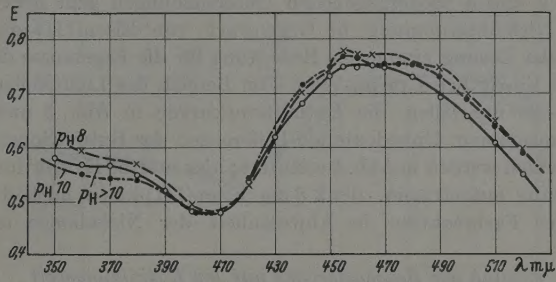

Abb. 2. Extinktionskurven des Nickeldimethylglyoximkomplexes in Abhängigkeit von dem variierten p_H-Wert der Lösung

hängigkeit von dem variierenden p_H-Wert der Lösung sind in Abb. 2 für Nickel allein und in Abb. 3 für Nickel mit 50fachem Überschuß an Eisen(III)-ionen dargestellt.

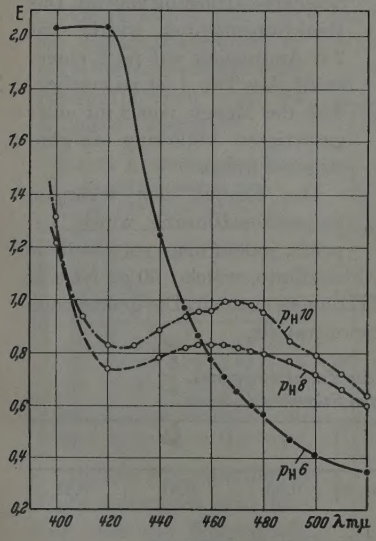

Abb. 3
Extinktionskurven des Nickeldimethylglyoximkomplexes in Gegenwart eines 50 fachen Überschusses an Eisen(III)-ionen, in Abhängigkeit von dem variierten p_H-Wert der Lösung

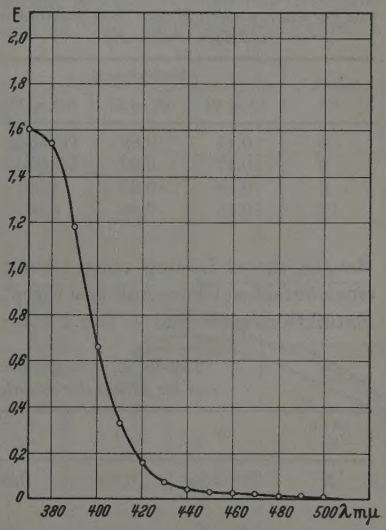

Abb. 4
Extinktionskurve einer 2,5 mg Eisen(III)-ionen enthaltenden Lösung (50 facher Überschuß im Vergleich zu der vorher benutzten Nickellösung, die 50 μg Ni enthielt)

In einer Anzahl von Veröffentlichungen wird bei der Nickelbestimmung der p_H-Wert der Lösung nicht angegeben; es wird nur darauf hingewiesen,

daß man das Reaktionsmedium alkalisch machen, oder sogar einen großen Überschuß an Ammoniaklösung anwenden soll[12]. Aus den in den Abb. 2 und 3 wiedergegebenen Untersuchungen geht hervor, daß bei der Nickelbestimmung in Gegenwart von Eisen(III)-ionen der p_H-Wert der Lösung eine große Bedeutung für die Ergebnisse der Analysen hat. Einzig bei dem p_H-Wert 8 im Bereich der Lichtwellenlängen $\lambda = 460-480$ mμ fallen die Extinktionskurven in Abb. 2 und 3 annähernd zusammen. Unbedeutende Differenzen der Extinktionswerte in diesem Bereich werden in Abb. 4 erläutert; hier sind die Extinktionswerte einer Lösung aufgetragen, die 2,5 mg Eisen(III)-ionen nach der Auslösung der Farbreaktion in Abwesenheit der Nickelionen bei p_H 8 enthält.

Einfluß der Reagensmengen auf den Extinktionswert

Unter Beibehaltung der empfohlenen Dimethylglyoximmenge und -konzentration, wurde der Einfluß der zur Oxydation angewandten Jodlösung sowie der zur Herstellung von Komplexverbindungen der Eisen(III)-ionen zugegebenen Seignettesalzlösung geprüft. Das Reaktionsmedium wurde mit 2 n Ammoniak auf p_H 8 eingestellt. Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß die Menge von 8 ml einer gesättigten Jodlösung am günstigsten wirkt.

Tabelle 1. *Abhängigkeit des Extinktionswertes von der angewandten Menge einer gesättigten wäßrigen Jodlösung*

J_2aq ml	Extinktion E		
	10 μg Ni	60 μg Ni	100 μg Ni
2	0,17	0,82	Trübung
4	0,17	0,90	Trübung
8	0,18	0,90	1,50
12	0,15	0,88	1,50

Der Einfluß der wäßrigen Seignettesalzlösung wurde geprüft, indem man verschiedene Mengen dieser Lösung einer Lösung hinzufügte, welche 50 μg Ni und einen 50fachen Überschuß von Eisen(III)-ionen enthielt. Die gemessenen Extinktionswerte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Abhängigkeit des Extinktionswertes von der Menge der gesättigten Seignettesalzlösung*

Sgt.L. ml	0	1	2	4	8	12
E	Trübung	0,98	0,89	0,80	0,81	0,81

Einfluß fremder Ionen auf die Nickelbestimmung

Es wurden Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluß verschiedener Konzentrationen von Eisen(III)-, Aluminium-, Calcium-, Magnesium-, Chlorid-, Nitrat- und Sulfationen in einer 10, 50 und 90 μg Ni enthaltenden Lösung (50 ml) festzustellen. Andere außer den Eisen(III)-ionen hatten keinen Einfluß auf die Ergebnisse der Nickelbestimmung,

auch wenn mit einem 100fachen Überschuß dieser Ionen gearbeitet wurde (Abb. 5).

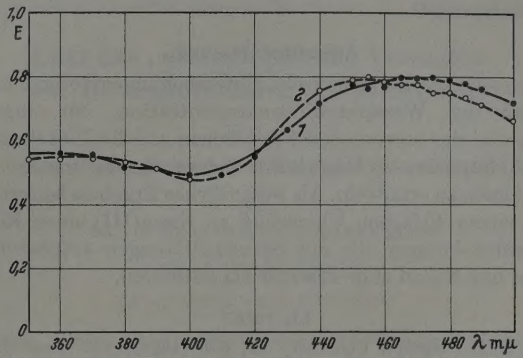

Abb. 5. Extinktionskurven des Nickeldimethylglyoximkomplexes bei p_H 8, in Abwesenheit fremder Ionen (Kurve 2), sowie bei einem 100fachen Überschuß folgender Ionen: Aluminium-, Calcium-Magnesium-, Sulfat-, Chlorid- und Nitrationen (Kurve *1*)

Wie in Abb. 6 und Tab. 3 angegeben, beobachtet man ein Ansteigen des Extinktionswertes im Vergleich zu den Nickelstandardlösungen, wenn die Konzentration der Eisen(III)-ionen über ein 40faches hinausgeht.

Tabelle 3. *Abhängigkeit des Extinktionswertes vom Eisen(III)-ionenüberschuß*

$[Ni^{2+}]$ μg / 50 ml	Extinktion			
	E_{Ni}	$E_{Fe/Ni}$		
		30	50	100
10	0,17	0,17	0,19	0,23
50	0,78	0,79	0,82	0,88
90	1,35	1,35	1,41	1,51

Die Vergleichlösungen enthielten keine Eisen(III)-ionen.

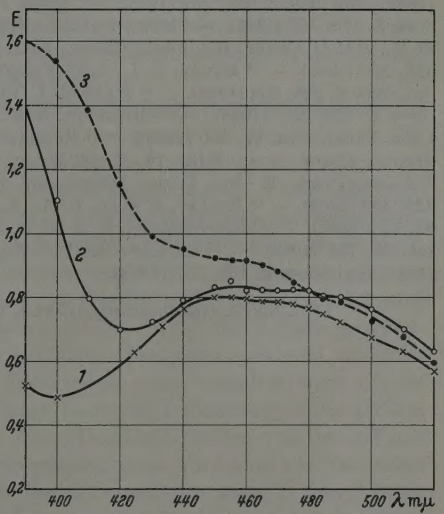

Abb. 6. Extinktionskurven des Nickeldimethylglyoximkomplexes (Kurve *1*) in Gegenwart eines 50fachen (Kurve *2*) sowie 100fachen (Kurve *3*) Eisen(III)-ionenüberschusses, bei p_H 8

Aus den vorgenommenen Untersuchungen geht hervor, daß die Wasserstoffionenkonzentration einen großen Einfluß auf die colorimetrische Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim bei einem Überschuß von Eisen(III)-ionen hat, wenn man Seignettesalzlösung zur Maskierung der Eisen(III)-ionen anwendet. Bis

zu einem 40fachen Überschuß an Eisen(III)-ionen können Eichkurven benutzt werden, die mit reinen Nickelstandardlösungen ohne Eisenzusatz erhalten worden sind.

Zusammenfassung

Es werden spektrophotometrische Untersuchungen vorgenommen, um den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration, der angewandten Reagentien und der anwesenden Fremdionen auf die Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim in Gegenwart anderer Ionen, insbesondere der Eisen(III)-ionen, zu ermitteln. Als wesentliches Ergebnis ist festzustellen, daß bis zu einem 40fachen Überschuß an Eisen(III)-ionen Eichkurven benutzt werden können, die mit Standardlösungen aufgestellt worden sind, welche nur Nickel ohne Eisenzusatz enthalten.

Literatur

[1] Cooper, M. D.: Analyt. Chemistry **23**, 875 (1951); vgl. diese Z. **137**, 151 (1952/53). — [2] Dymov, A. M., u. O. A. Volodina: Zavodskaja Laborat. **12**, 534 (1946); vgl. diese Z. **128**, 356 (1948). — [3] Feigl, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 758 (1924). — [4] Gregorowicz, Z.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **18**, 79 (1959). — [5] Gregorowicz, Z., S. Grochowski u. J. Kubala: Chemia anal. (Polen) **2**, 322 (1957). — [6] Haim, G., u. B. Tarrant: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 51 (1946); vgl. diese Z. **128**, 357 (1948). — [7] High, J. H.: Analyst **70**, 258 (1945); vgl. diese Z. **128**, 357 (1948). — [8] Hummon, C. G.: Steel **25**, 97 (1944). — [9] Makepeace, G. R., u. C. H. Craft: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 375 (1944); vgl. diese Z. **128**, 356 (1948). — [10] Mauzy, H. L., u. H. Yellin: Metal Progress **45**, 689 (1944); vgl. diese Z. **128**, 356 (1948). — [11] Mays, R. I.: Chemist-Analyst **35**, 62 (1946); vgl. diese Z. **128**, 356 (1948). — [12] Mitchell, A. M., u. M. G. Mellon: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 380 (1945). — [13] Murray jr., W. M., u. S. E. Ashley: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 1 (1938); vgl. diese Z. **118**, 374 (1939/40). — [14] Passamaneck, E.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 257 (1945); vgl. diese Z. **128**, 359 (1948). — [15] Rollet, A. P.: C. R. Acad. Sci. **183**, 212 (1926); vgl. diese Z. **82**, 420 (1930). — [16] Schissterman, K. A., u. O. A. Jakovleva: Zavodskaja Laborat. **15**, 782 (1949). — [17] Seaman, H.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 354 (1944); vgl. diese Z. **128**, 357 (1948).

Dipl.-Ing. Z. Gregorowicz, Gliwice, Piramowicza 8 (Polen)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns

I. Mitteilung

Zur Polarographie der Molybdatokieselsäure[5]

Von

KLAUS GRASSHOFF und HARRY HAHN

Mit 11 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. März 1959)

Kieselsäure bildet mit Molybdationen unter geeigneten Bedingungen eine Heteropolysäure der Zusammensetzung $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot x\, H_2O$, die Molybdatokieselsäure. Diese intensiv gelb gefärbte Verbindung selbst oder ihre tiefblau gefärbte reduzierte Form werden sehr häufig für quantitative photometrische Bestimmungen des Siliciums verwendet. Da diesen Bestimmungen jedoch, insbesondere bei Verwendung der reduzierten Form, Mängel anhaften, haben wir untersucht, ob sich die polarographische Reduktion der Molybdatokieselsäure vielleicht besser für eine quantitative Bestimmung des Siliciums eignet.

Über die polarographische Reduktion der Molybdatokieselsäure an der Quecksilbertropfelektrode sind bisher nur wenige Arbeiten bekannt. Die Untersuchungen darüber sind meist zur Unterstützung photometrischer Untersuchungen durchgeführt worden. Nach neueren Untersuchungen von STRICKLAND[11] über die Bildung und die Reduktion der Molybdatokieselsäure in Lösung bilden sich je nach dem Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentration zur Molybdatkonzentration 2 Formen der Heteropolysäure. Bei einem Verhältnis von $[H^+]/[MoO_4^{2-}]$ kleiner als 1,5 wird die α-Form, bei einem Verhältnis größer als 1,5 die β-Form gebildet. Beide Formen haben zwar ein ähnliches Absorptionsspektrum, im sichtbaren Gebiet absorbiert die β-Form jedoch etwa doppelt so stark wie die α-Form. Die β-Form geht in einer Reaktion 1. Ordnung in die α-Form über. Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid werden von der α-Form 4 Reduktionsäquivalente aufgenommen, unter Ausschluß von Sauerstoff und bei einem Überschuß des Reduktionsmittels sogar 5. Die β-Form bildet nur ein Reduktionsprodukt unter der Aufnahme von 4 Reduktionsäquivalenten. In einem Trägerelektrolyten aus Kaliumchlorid von $p_H \sim 3{,}5$ ohne Zusatz eines Puffers erhielt STRICKLAND zwei verschiedene, allerdings nur schwer reproduzierbare Polarogramme, von denen das der α-Form eine kleine Stufe bei einem Halbstufenpotential von etwa

— 0,25 V aufwies, das der β-Form jedoch keine charakteristische Stufe hatte. Nähere Angaben über das polarographische Verhalten beider Formen wurden jedoch nicht gemacht. Boltz, de Vries u. Mellon[1] untersuchten neben anderen Heteropolysäuren auch das polarographische Verhalten der Molybdatokieselsäure. Sie fanden in Trägerlösungen mit verschiedenen p_H-Werten bis zu 2 Reduktionsstufen, deren Lage und Aussehen jedoch nicht näher beschrieben wurde. So trat in einer Pufferlösung von p_H 3,5 bestehend aus 0,1 m KCl, 0,1 m CH_3COONa und 0,1 m CH_3COOH eine Stufe bei einem Halbstufenpotential von ungefähr — 0,55 V SCE* auf, deren Stufenhöhe der Konzentration an Molybdatokieselsäure proportional war. Bei höheren p_H-Werten beobachteten sie eine rasche Zersetzung der Heteropolysäure, kenntlich an der Abnahme der gelben Farbe. Auf Grund ihrer Beobachtungen nahmen diese Autoren an, daß die Reduktion der Molybdatokieselsäure irreversibel verlaufe. Nähere Angaben über die Art der Reduktion sowie ihre Verwendbarkeit für eine Siliciumbestimmung wurden jedoch nicht gemacht. De Sesa u. Rogers[10] bestimmten den Diffusionsstrom der Molybdatokieselsäure bei einem fixierten Potential in einem Trägerelektrolyten bestehend aus einer Ammoniumnitratlösung, die 0,2 n an Salpetersäure war und fanden, daß dieser der Konzentration an Molybdatokieselsäure proportional war.

Diese wenig zuverlässigen und auch ungenügenden Angaben über die polarographische Reduktion der Molybdatokieselsäure ließen es angebracht erscheinen, das polarographische Verhalten dieser Heteropolysäure vor einer Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des Siliciums noch einmal näher zu untersuchen.

Apparatur

Für die polarographischen Aufnahmen stand uns ein Polarograph der Firma Radiometer, Kopenhagen, Type PO3 zur Verfügung. Als Elektrolysiergefäß diente eine für unsere Zwecke verbesserte Zelle der gleichen Firma, als Gegenelektrode eine gesättigte Kalomelelektrode. Die Messungen wurden in einem temperaturkonstanten Raum ausgeführt.

Zur Entlüftung der Proben wurde vor jeder Aufnahme 30 min Wasserstoff durch die Lösung geleitet, der vorher eine Waschflasche passierte, die die jeweils verwendete Trägerlösung enthielt. Zur intensiveren Entlüftung wurde der Wasserstoff durch eine selbstgefertigte Mikroglasfritte in die Lösung gedrückt.

Die p_H-Messungen wurden mit einem Meßgeräte der Firma Philips Type GM 4494/96 ausgeführt. Die Ablesegenauigkeit betrug 0,02 p_H.

Verwendete Lösungen

Sämtliche für die Untersuchung benötigten Lösungen wurden mit bidest. Wasser angesetzt, das in einer Quarzapparatur der Firma Heraeus hergestellt wurde. Die Lösungen wurden in Flaschen aus Polyäthylen aufbewahrt. Das Abmessen der Lösungen wurde mit geeichten Meßkolben, Ausblaspipetten und Mikrobüretten der Firma Haack, Wien, ausgeführt.

* SCE bedeutet: gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode.

Molybdatokieselsäure. Die Molybdatokieselsäure wurde nach einer Vorschrift aus den „Inorganic Synthesis" hergestellt und zur Reinigung mehrfach aus Äther umkristallisiert. Da ihre Lösungen nicht über längere Zeit haltbar sind, wurden nur die jeweils benötigten Konzentrationen hergestellt, indem die gewünschte Menge der Säure direkt in einen Meßkolben eingewogen und mit 0,1 n Salzsäure aufgefüllt wurde. Diese Lösungen waren mindestens 24 Std haltbar.

Molybdatlösung. Zur Herstellung einer Molybdatstammlösung wurden 252,16 mg $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ zu einem Liter Lösung aufgelöst. Diese Lösung enthielt 100 μg Mo/ml und wurde nach Bedarf verdünnt.

Silicatlösung. SiO_2 p.a. wurde 5 Std bei 1000° C konstant geglüht. 214,05 mg davon wurden in einem Platintiegel mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, der Aufschluß in Wasser gelöst, im Meßkolben auf 1 l aufgefüllt und sofort in eine Polyäthylenflasche übergeführt. 1 ml dieser Lösung enthielt 100 μg Si. Durch Verdünnen dieser Lösung wurden Lösungen mit kleineren Siliciumkonzentrationen hergestellt. Die Stammlösung hatte einen p_H-Wert von 10,9.

Salzsäure. Da es sich erwies, daß alle käuflichen Präparate Kieselsäure enthielten, wurde eine kieselsäurefreie Salzsäure aus Natriumchlorid und konz. Schwefelsäure selbst hergestellt, indem der gekühlte Chlorwasserstoff in eine Polyäthylenflasche über bidest. Wasser geleitet wurde. Der Gehalt dieser Säure wurde durch Titration ermittelt und die Lösung anschließend auf die gewünschte Konzentration verdünnt.

Pufferstammlösung. 21,00 g Citronensäuremonohydrat wurden mit 200 ml 1 n Natronlauge zu 1 l aufgefüllt und mit 0,1 n Salzsäure auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt.

Maximumdämpfer. Eine 0,01%ige Lösung eines Aryl-alkylsulfonats (Handelsname Pril) der Firma Böhme, Fettchemie, erwies sich als ausgezeichneter Maximumdämpfer. Das Präparat wurde für unsere Zwecke von der Firma besonders rein hergestellt. Wir danken ihr auch an dieser Stelle für das freundliche Entgegenkommen. Das Pril erwies sich der Gelatine gegenüber als 10mal wirksamer und hat den Vorteil, daß es mit bidest. Wasser angesetzt unbegrenzt haltbar ist. Über seine Anwendung in der Polarographie ist bisher nicht berichtet worden.

Lage und Form der Stufe der Molybdatokieselsäure

Abb. 1 zeigt das Polarogramm der Molybdatokieselsäure in einer Pufferlösung aus Natriumcitrat und Salzsäure von $p_H \sim 2{,}6$. Es treten 3 deutlich ausgebildete Stufen auf, von denen die erste und die dritte dem Molybdän zugeschrieben werden müssen, da ihre Lage, wie aus der gleichen Abbildung zu ersehen ist, den unter denselben Bedingungen aufgenommenen Stufen einer reinen Molybdatlösung entspricht. Außerdem werden beide Stufen durch einen Zusatz von Molybdatlösung entsprechend erhöht (vgl. Abb. 2). Der Reduktion der Molybdatokieselsäure muß somit die mittlere kleine Stufe zugeschrieben werden. Die Lage der 3 Stufen zueinander, so weit sie überhaupt ausgebildet werden, wird stets gleichbleibend beobachtet.

Da neben der Stufe der Heteropolysäure auch immer die beiden Molybdänstufen auftreten, muß die Molybdatokieselsäure in der Lösung zu einem gewissen Betrag in ihre Komponenten gespalten sein. Die Halbstufenpotentiale der 3 Stufen liegen so nahe beieinander, daß dadurch das Ausmessen der Silicomolybdatstufe sehr erschwert ist. Es wurde

daher zunächst versucht, die Stufen durch komplexe Bindung der Molybdationen besser aufzulösen. Diese Versuche schlugen jedoch fehl, da durch komplexbildende Zusätze die Form der Stufen noch schlechter wurde, so daß sie nahezu gar nicht mehr auswertbar waren. Auf den Zerfall der Molybdatokieselsäure wird noch näher eingegangen.

Die bisherigen Untersuchungen an der Molybdatokieselsäure und deren Reduktion ergeben, daß der p_H-Wert der Trägerlösung innerhalb der Grenzwerte 1,0 und 3,5 liegen muß, da die Heteropolysäure in diesem

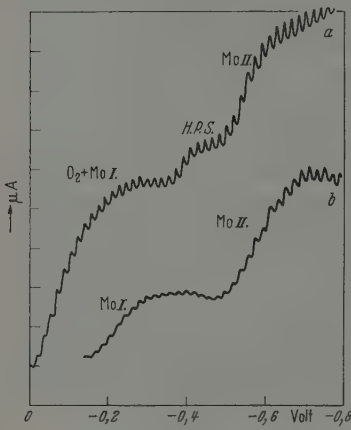

Abb. 1. Polarogramme: *a* der Molybdatokieselsäure, *b* des Molybdäns

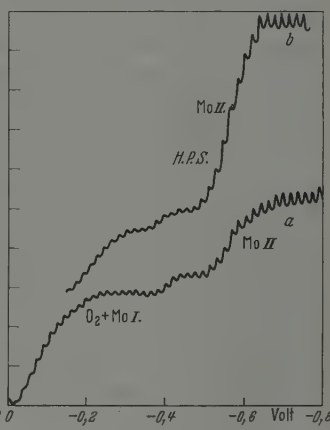

Abb. 2. Polarogramme der Molybdatokieselsäure: *a* reine Heteropolysäure, *b* mit Zusatz von Molybdän

Bereich am stabilsten ist. Außerdem muß bei der polarographischen Reduktion für eine ausreichende Pufferung der Trägerlösung gesorgt werden, da bei der Reduktion Wasserstoffionen verbraucht werden. Bei ungenügender Pufferung würde sich deren Konzentration in der Nähe des Quecksilbertropfens stark verändern, wodurch die Lage des Halbstufenpotentials sehr beeinflußt würde. Es wurde daher eine Reihe von Puffergemischen in dem p_H-Bereich von 1,0 bis 3,5, die meisten nach Sörensen bzw. Clark, auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht und zwar:

1. Essigsäure-Natriumacetat,
2. Salzsäure-Glykokoll,
3. Salzsäure-Natriumcitrat,
4. Salzsäure-Kaliumcitrat,
5. Salzsäure-Kaliumhydrogenphthalat,
6. Salpetersäure-Ammoniumnitrat,
7. Salpetersäure-Natriumcitrat,
8. Schwefelsäure-Natriumcitrat,
9. Perchlorsäure-Natriumcitrat,
10. Weinsäure-Kalium-Natriumtartrat.

Von diesen Puffergemischen erwiesen sich die Gemische von Natriumcitrat in Verbindung mit den verschiedenen Mineralsäuren am geeignetsten, da die anderen Puffer die einzelnen Stufen teilweise überhaupt

nicht auflösten. Auf diesen Umstand ist es wohl auch zurückzuführen, daß die für die Molybdatokieselsäure charakteristische Stufe von den eingangs zitierten Autoren überhaupt nicht beobachtet worden ist, dafür aber die für das Molybdän charakteristischen Stufen der Heteropolysäure zugeschrieben wurden. Von den verschiedenen Mineralsäuren ergab die Perchlorsäure in Verbindung mit dem Natriumcitrat die am besten auswertbare Form der Silicomolybdänstufe. Da die Salzsäure jedoch leichter silicatfrei herzustellen ist und die Form der Stufen sich in salz- bzw. perchlorsaurer Lösung nicht allzusehr unterscheidet, wurde bei den weiteren Untersuchungen dem Puffergemisch Salzsäure-Natriumcitrat der Vorzug gegeben.

Tabelle 1. *Einfluß des p_H auf die Lage des Halbstufenpotentials*

p_H	$E^1/_2$ mV
1,00	— 178
1,46	— 227
1,84	— 270
2,33	— 327
3,16	— 410
3,38	— 417

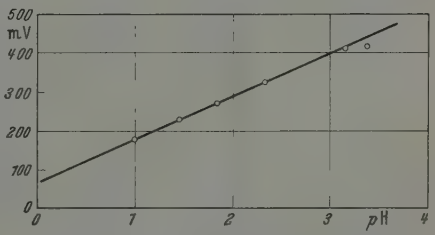

Abb. 3. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der Molybdatokieselsäure vom p_H-Wert der Lösung

Aus den Versuchen bei verschiedenen p_H-Werten war zu ersehen, daß der p_H-Wert der Trägerlösung einen erheblichen Einfluß auf die Lage des Halbstufenpotentials der Molybdatokieselsäure hat. Es wurde daher die p_H-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials systematisch untersucht. Dazu wurden zu 10 ml der eingestellten Pufferlösung 1 ml Dämpfer und 1 ml (1 mg) Molybdatokieselsäurelösung gegeben, entlüftet, das Polarogramm aufgenommen und anschließend der p_H-Wert der Meßlösung bestimmt. In Tab. 1 sowie in Abb. 3 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengestellt. Es ergab sich eine lineare Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom p_H-Wert der Lösung. Lediglich der Wert bei p_H 3,38 fällt gegenüber den anderen Werten etwas ab. Die Stufe der Molybdatokieselsäure ist in dem Bereich von p_H 2,5 $\pm$ 0,2 am besten ausgebildet. Für die folgenden Untersuchungen wurde daher stets dieser Wert eingestellt. Bei diesen bisher angegebenen Bedingungen liegt die von Strickland angegebene β-Form der Molybdatokieselsäure vor.

Reproduzierbarkeit der polarographischen Stufe in Abhängigkeit von der Konzentration der Molybdatokieselsäure

Da es Hauptziel dieser Arbeit war, festzustellen, ob die polarographische Reduktion der Molybdatokieselsäure für eine quantitative Bestimmung des Siliciums geeignet ist, wurde als nächstes der Konzentrationsbereich untersucht, in dem die Stufe der Molybdatokieselsäure noch

ausmeßbar ist sowie die Reproduzierbarkeit dieser Messungen. Bei den folgenden Angaben wird der Gehalt der Lösungen an Molybdatokieselsäure daher stets durch den Siliciumgehalt ausgedrückt. Der Gehalt des verwendeten Präparates an Silicium wurde analytisch bestimmt. Er betrug 1,81% Si. Die einzelnen Bestimmungen wurden nach folgender Arbeitsvorschrift durchgeführt:

Tabelle 2. *Reproduzierbarkeit der polarographischen Stufe der Molybdatokieselsäure*

Konz. HPS μg Si/ml	i_d μA · 10^{-2}	i_d/Konz. HPS
0,323	16,22	50,2
	17,58	54,4
	16,22	50,2
0,481	27,03	56,6
	24,35	50,6
0,635	33,80	53,2
	33,80	53,2
	33,80	53,2
0,787	44,70	56,8
	43,20	54,9
0,936	52,75	56,4
	52,75	56,4
	52,75	56,4
1,08	60,8	56,2
	60,8	56,2
1,28	70,3	54,9
	70,7	55,3
	68,0	53,2
1,37	75,7	56,3
	78,4	57,2
1,51	85,5	55,2
	81,2	53,8
1,65	93,3	56,6
	94,6	57,3

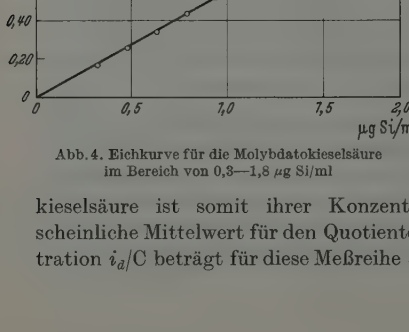

Abb. 4. Eichkurve für die Molybdatokieselsäure im Bereich von 0,3—1,8 μg Si/ml

Die gewünschte Menge Molybdatokieselsäure wurde direkt in einen Meßkolben auf $\pm$0,1 mg genau eingewogen, mit 25 ml silicatfreier 0,1 n Salzsäure versetzt und zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung wurde aus einer 10 ml-Bürette durch die Bohrung des Verschlußstopfens des Elektrolysiergefäßes in steigenden Mengen zur Trägerlösung zugegeben. Die Trägerlösung bestand aus 10 ml des Citratpuffers vom p_H 2,6 und 1 ml 0,01%iger Prillösung als Dämpfer. Sie wurde vor Zugabe der Molybdatokieselsäurelösung 30 min entlüftet und der Grundstrom davon aufgenommen, um zu prüfen, ob die Trägerlösung frei von störenden Verunreinigungen war. Die Zeit für eine Meßreihe wurde auf 10 min beschränkt, um den Zerfall der Molybdatokieselsäure möglichst klein zu halten. Der dadurch bedingte Fehler konnte durch diese Zeitbeschränkung etwa in der Größenordnung der Meßgenauigkeit bei der Auswertung der Polarogramme gehalten werden.

Tab. 2 zeigt die Auswertung von 24 Polarogrammen im Bereich von 0,3 bis 1,7 μg Si/ml, Abb. 4 die danach gezeichnete Eichkurve. Die Eichkurve hat einen geradlinigen Verlauf, die Stufenhöhe der Molybdatokieselsäure ist somit ihrer Konzentration proportional. Der wahrscheinliche Mittelwert für den Quotienten Diffusionsstrom durch Konzentration i_d/C beträgt für diese Meßreihe 55,2 · 10^{-2}. Danach berechnet sich

eine Streuung der Meßwerte um 2,6%. Der mittlere Fehler des Mittelwertes beträgt $\pm$ 0,7%, der wahrscheinliche Fehler der Einzelmessung $\pm$ 1,7%. Die Fehlerrechnung wurde nach Dean u. Dixon[2] ausgeführt. In Tab. 3 sind die Meßergebnisse einer Reihe weiterer Konzentrationsbereiche zusammengestellt. Auch in diesen Bereichen bewegen sich die Abweichungen von der Eichgeraden in ähnlichen Größen. Lediglich bei den hohen Konzentrationen sind die Abweichungen von den errechneten

Tabelle 3. *Reproduzierbarkeit der polarographischen Stufe der Molybdatokieselsäure in verschiedenen Bereichen*

Bereiche μg Si/ml	Zahl der Messungen	Empfindlichkeit 1 mm = μA	i_d/C	Mittl. Fehler d. Mittelwerts in Prozent	Wahrsch. Fehler d. Einzelmess. in Prozent
0,065—0,329	23	$5{,}406 \cdot 10^{-3}$	52,7	$\pm$ 0,6	$\pm$ 1,9
0,162—0,832	30	$1{,}352 \cdot 10^{-2}$	55,7	0,7	2,3
0,323—1,650	24	$2{,}707 \cdot 10^{-2}$	55,2	0,7	1,7
0,646—2,458	17	$5{,}406 \cdot 10^{-2}$	53,6	1,2	6,0

Mittelwerten größer, da die Lösungen mit hohen Silicomolybdatkonzentrationen offenbar nicht mehr stabil sind. Sie zeigten bereits nach einer Stunde einen grünen Farbstich. Spätere Versuche mit einer Trägerlösung, die Methyläthylketon enthielt, haben jedoch gezeigt, daß sich solche Lösungen mit sehr viel höheren Konzentrationen an Molybdatokieselsäure noch sehr gut polarographieren lassen, da die Heteropolysäure durch die organische Komponente offenbar stabilisiert wird. Die untere Grenze für die polarographische Erfassung des Siliciums ergab sich bei den vorliegenden Bedingungen zu etwa 0,05 μg Si/ml, vorausgesetzt, daß keine störenden Fremdionen anwesend sind. Bei noch niedrigeren Konzentrationen macht sich insbesondere der störende Einfluß des Sauerstoffs bemerkbar, der sich auch durch noch längeres Entlüften nicht vollständig aus der Lösung entfernen läßt.

Zerfall bzw. Bildung der Molybdatokieselsäure in Lösung

Auf Grund der Tatsache, daß beim Polarographieren einer Lösung der Molybdatokieselsäure in jedem Polarogramm neben der Stufe der Heteropolysäure auch stets die beiden Stufen des Molybdäns auftreten, ist anzunehmen, daß beim Lösen ein teilweiser Zerfall der Molybdatokieselsäure in ihre Komponenten erfolgt, der schließlich zu einem Gleichgewicht führt bzw. daß es sich bei ihrer Bildung in wäßriger Lösung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Um nun das Vorliegen eines Gleichgewichts zu beweisen, wurde zunächst die Abhängigkeit der Stufenhöhe der Molybdatokieselsäure von der Temperatur untersucht. Dazu wurde für jede polarographische Aufnahme die Molybdatokieselsäurelösung und der Trägerelektrolyt in einem Thermostaten, der auf

die jeweils gewünschte Temperatur eingestellt war, entlüftet, beide Lösungen zusammengegeben, 10 min bei der Meßtemperatur gehalten und anschließend polarographiert. Während der polarographischen Aufnahme wurde die Heizung und der Rührer des Thermostaten zur Vermeidung von Störungen abgestellt.

Beim Vorliegen eines Gleichgewichts war zu erwarten, daß der Zerfall der Molybdatokieselsäure in Kieselsäure und die beim vorliegenden p_H-Wert beständige Isopolysäure des Molybdäns mit steigender Temperatur zunehmen würde. Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, nimmt dementsprechend auch tatsächlich die Stufenhöhe der Molybdatokieselsäure bei stets gleichbleibender Einwaage ab, obwohl der Diffusionskoeffizient infolge verminderter Viscosität der Lösung mit der Temperatur zunimmt. Die Form der Stufe der Heteropolysäure wird mit steigender Temperatur schlechter.

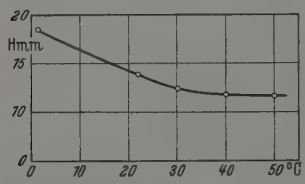

Abb. 5. Stufenhöhe der Molybdatokieselsäure in Abhängigkeit von der Temperatur

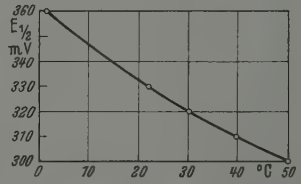

Abb. 6. Halbstufenpotential der Molybdatokieselsäure in Abhängigkeit von der Temperatur

Durch die Beziehung $dE_{1/2}/dT$ wird angezeigt, ob die Elektrodenreaktion reversibel oder irreversibel verläuft. Bei reversiblen Reaktionen ergibt sich für diese Beziehung ein Wert von ungefähr $\pm$ 1 mV je Grad Celsius. In Abb. 6 ist die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der Molybdatokieselsäure von der Temperatur zu ersehen. Danach berechnet sich $dE_{1/2}/dT$ zu + 1,26 mV je Grad Celsius. Das bedeutet demnach, daß die Reduktion der Molybdatokieselsäure zumindest zu einem großen Teil reversibel erfolgt. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den eingangs zitierten Untersuchungen.

Weiterhin wurde die Bildung der Molybdatokieselsäure in Lösungen aus Kieselsäure und Molybdationen, insbesondere in Abhängigkeit von der Konzentration der letzteren, näher untersucht. Da jedoch der Trägerelektrolyt aus Natriumcitrat und Salzsäure eine genügend scharfe Trennung der Stufe der Molybdatokieselsäure von der 2. Molybdänstufe und damit auch ihre genaue Vermessung bei einem größeren Überschuß an Molybdationen nicht mehr gestattet, wurde zunächst versucht, die gebildete Heteropolysäure durch Ausschütteln mit einem organischen Lösungsmittel von dem Molybdatüberschuß zu trennen. Die Molybdatokieselsäure läßt sich jedoch nur in einem gepufferten Medium polarographisch

bestimmen. Es mußte sich demnach an die Trennung durch das Ausschütteln eine Operation anschließen, die auf eine einfache Weise gestattet, die Molybdatokieselsäure aus der organischen Phase in die wäßrige überzuführen. Dafür erwies sich Methyläthylketon als Ausschüttelungsmittel besonders geeignet, da ein Zusatz geringer Mengen Salpetersäure zu dem Phasengemisch die Trennung aufhebt und dieses vollkommen homogenisiert. Die Auflösung der Stufen war in der Methyläthylketon enthaltenden Lösung, wie aus Abb. 7 zu ersehen ist, wesentlich besser. Die 1. Molybdänstufe ist fast völlig unterdrückt, das Verhältnis der Stufenhöhe der Molybdatokieselsäure zur 2. Molybdänstufe ist wesentlich günstiger geworden. Außerdem zeigte es sich, daß in einer Methyläthylketon und Salpetersäure enthaltenden Trägerlösung auch bei Anwesenheit eines größeren Überschusses an Molybdationen die Auflösung der Stufen und ihre Auswertbarkeit so gut ist, daß schließlich auf eine Trennung der Heteropolysäure vom Molybdatüberschuß durch das Ausschütteln verzichtet werden konnte.

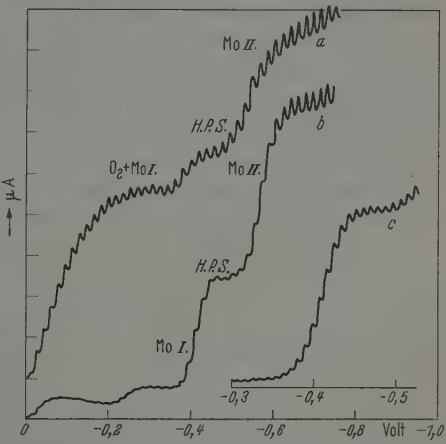

Abb. 7. Polarogramme der Molybdatokieselsäure: *a* ohne Ketonzusatz, Empfindlichkeit 1:50; *b* mit Ketonzusatz, Empfindlichkeit 1:70; *c* mit Ketonzusatz, Empfindlichkeit 1:50

Die Bildung der Molybdatokieselsäure ist auch, wie frühere Untersuchungen bereits gezeigt haben, sehr stark vom p_H-Wert der Lösung abhängig. Der günstigste p_H-Bereich für ihre Bildung ergab sich nach unseren Untersuchungen, wie aus Abb. 8 zu ersehen ist, um p_H 2,6.

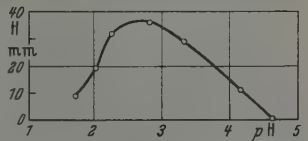

Abb. 8. Bildung der Molybdatokieselsäure in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung

Die Abhängigkeit zwischen der Konzentration an Monosilicat in der Lösung und der optimalen Bildung der Molybdatokieselsäure wurde bereits von mehreren Autoren[12,14] untersucht und eine direkte Proportionalität zwischen beiden Größen gefunden. Es muß allerdings dafür gesorgt werden, daß alles Silicium, das analytisch erfaßt werden soll, als Monosilicat vorliegt. Dies dürfte auch bei der Verwendung sehr

verdünnter Lösungen stets der Fall sein. Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Bildung der Molybdatokieselsäure von der Konzentration der Molybdationen wurde folgendermaßen vorgegangen:

In einem 100 ml-Meßkolben wurden zu 50 ml Wasser 2 ml (200 μg Si) der Siliciumstammlösung gegeben, gegen Phenolphthalein als Indicator neutralisiert, eine von 0,5—12,8 Äquivalenten (1 Äquivalent = 12 Mo/1 Si) ansteigende Menge Molybdat zugesetzt, mit 0,2n Salzsäure auf p_H 2,6 eingestellt und nach 10 min zur Marke aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung wurden anschließend in einem 50 ml-Meßkolben mit 10 ml Methyläthylketon und 2 ml Salpetersäure versetzt, zur Marke aufgefüllt und 10 ml davon in üblicher Weise polarographiert.

Wie aus Abb. 9 zu ersehen ist, steht die gebildete Molybdatokieselsäure mit den zugefügten Molybdationen bzw. der bei diesen Bedingungen vorliegenden Isopolysäure des Molybdäns im Gleichgewicht. Eine Erhöhung der Molybdatkonzentration führt zu einer vermehrten Bildung der Heteropolysäure. Daraus ergibt sich, daß die zur Erzeugung der Molybdatokieselsäure zugesetzte Menge an Molybdat stets konstant gehalten werden muß, um reproduzierbare Ergebnisse bei der analytischen Bestimmung des Siliciums zu erhalten. Damit erklärt sich auch die in allen Vorschriften zur photometrischen Bestimmung des Siliciums enthaltene Forderung, eine genau bemessene Menge Molybdat zur Probelösung zuzusetzen. Ein Zusatz von 2 Äquivalenten Molybdat (24 Mo/1 Si) der maximal zu erwartenden Menge Silicium erwies sich für die polarographische Bestimmung als ausreichend.

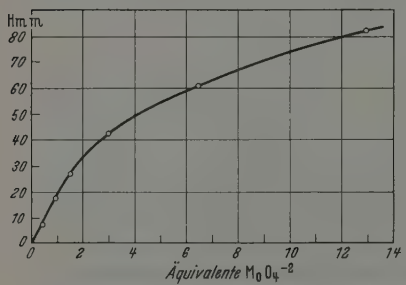

Abb. 9. Bildung der Molybdatokieselsäure in Abhängigkeit von der Molybdatkonzentration

Da bei einer konstanten Menge an Molybdat das Verhältnis Molybdän zu Silicium je nach der vorliegenden Menge Silicium stets ein anderes ist, kann jetzt keine lineare Abhängigkeit zwischen der Siliciumkonzentration und der Stufenhöhe mehr erwartet werden, wie das bei der Bestimmung der reinen Molybdatokieselsäure der Fall ist. Die Richtigkeit von streng linearen Eichkurven, die bei den meisten photometrischen Bestimmungsverfahren angegeben werden, erscheint daher sehr zweifelhaft, da nur bei einem sehr großen Überschuß an Molybdat eine geringere Krümmung der Eichkurven zu erwarten ist. Eigene photometrische Messungen bei den Bedingungen der photometrischen Bestimmung haben diese Erwartungen auch bestätigt.

Bestimmung der Unbeständigkeitskonstanten

Es lag nun auf der Hand, die Unbeständigkeitskonstante der Molybdatokieselsäure mit Hilfe der polarographisch bestimmbaren Größen zu berechnen. Für den Zerfall der Molybdatokieselsäure wurde von STRICKLAND folgende Gleichung vorgeschlagen:

$$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-} + H_2O \rightleftharpoons SiO_2 \cdot aqu. + 3\,[Mo_4O_{13}]^{2-} + 2\,H^+.$$

Diese Formulierung erscheint uns nicht richtig, da die Bildung der Molybdatokieselsäure, wie bereits erwähnt, nur von der Konzentration der Monokieselsäure abhängig ist und von JANDER[6] u. Mitarb. durch Diffusionsmessungen festgestellt wurde, daß im p_H-Bereich von 1,75 bis 5,0 nur eine Isopolysäure des Molybdäns, die Hexamolybdänsäure bzw. deren Anion $[H_3Mo_6O_{12}]^{3-}$, vorliegt. Die Existenz dieser Isopolysäure steht auch mit eigenen Beobachtungen im Einklang, wonach je Molekel Molybdat 1,5 Wasserstoffionen verbraucht werden, um auf p_H 2,6 zukommen, bei dem unter den vorgegebenen Bedingungen die günstigsten Voraussetzungen für die Bildung der Heteropolysäure vorliegen. Das Vorhandensein von Hexamolybdänsäure im Gleichgewicht mit der Molybdatokieselsäure wird auch durch die in Abb. 9 dargestellte Beziehung zwischen der Konzentration des Molybdats und der gebildeten Menge an Heteropolysäure gestützt. Trägt man nämlich die Wurzel aus der Mo_6-Konzentration gegen die gebildete Menge an Heteropolysäure auf, so erhält man eine Gerade. Diese quadratische Abhängigkeit zwischen den beiden Größen legt es daher ebenfalls nahe, den Zerfall der Molybdatokieselsäure folgendermaßen zu formulieren:

$$H_4[Si(Mo_{12}O_{40})] + 6\,H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4 + 2\,H_3(H_3Mo_6O_{21}).$$

Eine Bestimmung der Unbeständigkeitskonstanten auf Grund der Verschiebung des Halbstufenpotentials in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Molybdat war nicht möglich, da das Silication als Zentralteilchen polarographisch nicht reduzierbar ist. Zur Bestimmung der Unbeständigkeitskonstanten wurde daher folgendermaßen vorgegangen: Es wurde zunächst eine Eichkurve mit Molybdatlösungen unter den bei der Polarographie der Silicomolybdänsäure vorliegenden Bedingungen zur Bestimmung des Molybdat- bzw. des Hexamolybdänsäureanteils aufgestellt. Dadurch konnte die Menge des in der Lösung der Molybdatokieselsäure befindlichen Molybdäns und damit der Hexamolybdänsäure bestimmt werden. Die Einwaage an Molybdatokieselsäure war bekannt. Die Konzentration an Kieselsäure ist nach der oben angegebenen Zerfallsgleichung halb so groß wie die der Hexamolybdänsäure. Aus der Differenz der Einwaage und der Konzentration an Kieselsäure läßt sich die Menge der in Lösung befindlichen unzerfallenen Heteropolysäure berechnen.

Um eine möglichst gute Einstellung des Gleichgewichts zu erreichen, wurden die Lösungen der Molybdatokieselsäure 24 Std stehen gelassen, ehe die entsprechende Menge zu dem entlüfteten Träger gegeben und die Lösung polarographiert wurde. In Tab. 4 sind die zur Berechnung der

Tabelle 4. *Bestimmung der Unbeständigkeitskonstanten*

Einwaage HPS $\cdot 10^{-5}$	Konz. IPS $\cdot 10^{-5}$	Konz. $SiO_4^{4-} \cdot 10^{-5}$	Konz. $H^+ \cdot 10^{-2}$	Konz. HPS $\cdot 10^{-5}$	Zerfallsgrad in Prozenten	$K \cdot 10^{-11}$
4,2	4,56	2,28	0,61	1,9	54,4	1,5
4,2	5,64	2,82	0,23	1,4	67,2	1,5
4,2	4,74	2,37	0,45	1,8	56,4	1,3
4,2	4,45	2,20	0,76	2,0	52,4	1,7

Unbeständigkeitskonstanten benötigten Werte zusammengestellt. Die Konzentrationen sind in Molen je Liter angegeben. Der Zerfall der Molybdatokieselsäure ist p_H-abhängig. Bei der Aufstellung der Zerfallsgleichung ist dies nicht ausdrücklich berücksichtigt. Man erhält für die Unbeständigkeitskonstante jedoch nur dann übereinstimmende Werte, wenn die Wasserstoffionenkonzentration in der 1. Potenz in den Zähler des für die Zerfallsgleichung aufgestellten Massenwirkungsgesetzes eingesetzt wird. Wie aus Tab. 4 zu ersehen ist, erhält man dann für die Unbeständigkeitskonstante Werte von etwa $K = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$. Ähnliche Werte für die Unbeständigkeitskonstante der entsprechenden Molybdatophosphorsäure wurden von Kemula u. Rosolowski[7] gefunden. Die Molybdatokieselsäure ist demnach in wäßriger Lösung zu über 50% zerfallen.

Zur Reduktion der Molybdatokieselsäure

Strickland hat sich eingehend mit der Reduktion der Molybdatokieselsäure befaßt und festgestellt, daß die β-Form, um diese handelt es sich wahrscheinlich bei unseren Untersuchungen, bei der Reduktion 4 Reduktionsäquivalente aufnimmt und sich nicht weiter reduzieren läßt. Dies steht im Einklang mit der polarographischen Reduktion der Heteropolysäure, da bei allen Versuchen stets nur eine Reduktionsstufe beobachtet worden ist. Von Strickland werden 2 Möglichkeiten zur Formulierung des Reduktionsvorganges zur Diskussion gestellt:

1. $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-} + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons [H_4SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$
2. $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-} + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons [SiMo_{12}O_{38}]^{4-} + 2\,H_2O.$

Die erste Formulierung erscheint uns wahrscheinlicher, da durch den völlig symmetrischen Aufbau der Silicomolybdatmolekel kein Sauerstoffatom vor dem anderen bevorzugt wird und nach der zweiten Formulierung nicht einzusehen ist, warum die Reduktion nicht weitergehen sollte. Die Anlagerung von 4 Wasserstoffen verträgt sich auch gut mit der Struktur der Heteropolysäure. Diese Formulierung wird auch noch unterstützt

durch Untersuchungen von GLEMSER u. Mitarb.[3] über die Reduktionsprodukte von Isopolysäuren des Molybdäns, die z. B. als $Mo_5O_5(OH)_{10}$ bzw. $Mo_5O_7(OH)_8$ usw. formuliert werden. Eine gegenüber dem Vorschlag von STRICKLAND modifizierte Formulierung des Reduktionsproduktes als $[SiMo_{12}O_{36}(OH)_4]^{4-}$ erscheint somit durchaus plausibel, zumal auch für das Reduktionsprodukt der Molybdatophosphorsäure von TREADWELL u. SCHAEPPI[13] die gleiche Formel vorgeschlagen wurde. Diese Formulierung verträgt sich durchaus mit den Ergebnissen der polarographischen Messungen.

Für eine Anlagerung von Wasserstoff bei der Reduktion der Molybdatokieselsäure ergibt sich für die Elektrodenreaktion folgendes Schema:

$$S^{a-} + x\,H^+ + n\,e^- = SH_x^{\,a+(x-n)^-}.$$

S^{a-} bedeutet dabei das Anion der Heteropolysäure in der unreduzierten Form, $SH_x^{\,a+(x-n)^-}$ das Anion der reduzierten Form. Für den Fall einer reversiblen Reaktion kann das Potential an der Tropfelektrode durch eine Gleichung angegeben werden, wie sie KOLTHOFF u. LINGANE[8] für die Reduktion einer organischen Verbindung angeben:

$$E_{te} = E_o - 0{,}0591 \cdot \log \frac{C_o SH_x^{\,y-}}{C_o S^{a-} \cdot (C_o H^+)^x}.$$

E_{te} ist das Potential der Tropfelektrode, E_o das Normalpotential dieser Elektrodenreaktion. Für die Aktivitäten sind die Konzentrationen angegeben, was bei der vorliegenden hohen Verdünnung ohne wesentlichen Fehler geschehen kann. Da die Reduktion in einer Pufferlösung erfolgt, ist die Konzentration C_o der Wasserstoffionen praktisch konstant; sie ist an der Oberfläche des Quecksilbertropfens gleich der in der Lösung, da der Ausgleich durch Diffusion gegenüber der großen Molekel der Heteropolysäure sehr rasch stattfindet. Für diesen Fall kann das Potential der Tropfelektrode durch die Gleichung

$$E_{te} = E_{1/_2} - \frac{0{,}0591}{n} \cdot \log \frac{i-(i_d)_a}{(i_d)_k - i}$$

bestimmt werden, wobei i der Strom auf jedem Punkt der Stromspannungskurve, $(i_d)_a$ bzw. $(i_d)_k$ der anodische bzw. kathodische Diffusionsstrom ist. Das Halbstufenpotential wird durch den Ausdruck wiedergegeben:

$$E_{1/_2} = E_o - 0{,}0591 \cdot \frac{x}{n} \cdot \log H^+ - 0{,}0591 \cdot \frac{x}{n} \cdot \log \frac{k_S}{k_{SH_x}}.$$

Für den negativen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration kann der p_H-Wert eingesetzt, der Quotient k_S/k_{SH_x} kann durch die Wurzel aus dem Quotienten der Diffusionskoeffizienten ersetzt werden. Dieser Quotient ist in den meisten Fällen nahezu 1 und in dem vorliegenden Fall um so mehr, da sich die Anlagerung von 4 Wasserstoffen an die

Molybdatokieselsäure kaum auf das Molekulargewicht und somit auf den Diffusionskoeffizienten der reduzierten Form auswirken dürfte. Unter diesen Annahmen vereinfacht sich die Gleichung für das Halbstufenpotential zu

$$E_{1/2} = E_o + 0{,}0591 \cdot x/n \cdot p_H .$$

Aus den gemessenen Werten ergibt sich für E_o ein Wert von — 0,065 V SCE, was einem Potential von +0,185 V, gemessen gegen die Normalwasserstoffelektrode, entspricht. In Abb. 3 (S. 251) ist die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der Molybdatokieselsäure gegen den p_H-Wert der Trägerlösung dargestellt. Die Gleichung für die experimentell gefundene Gerade lautet: $E_{1/2} = +0{,}185\ V + 0{,}11\ p_H$. Für die an der Reduktionsreaktion beteiligten Wasserstoffe gilt die Beziehung $\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta p_H} = -0{,}0591 \cdot x/n$, wobei x die Zahl der an der Reaktion beteiligten Wasserstoffe und n die Zahl der an der Reaktion beteiligten Reduktionsäquivalente bedeutet. Aus den vorliegenden Werten berechnet sich x zu 7,55, wenn man für n den von Strickland gefundenen Wert 4 einsetzt. Der theoretische Wert für x ist offenbar 8, wenn man annimmt, daß das Reduktionsprodukt der Molybdatokieselsäure eine schwache Säure ist. Der etwas kleiner gefundene Wert von 7,55 läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß die Säure zu einem geringen Teil dissoziiert ist. Diese Annahme wird dadurch gestützt daß der Punkt bei p_H 3,38 für das Halbstufenpotential der Molybdatokieselsäure etwas niedriger liegt, was einem geringeren Wasserstoffionenverbrauch und damit einer stärkeren Dissoziation der reduzierten Form bei höheren p_H-Werten entspricht.

Nach unseren Erfahrungen dürfte die Reduktion der Molybdatokieselsäure somit nach folgendem Schema verlaufen:

$$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-} + 8\ H^+ + 4\ e^- \rightleftharpoons H_4[SiMo_{12}O_{36}(OH)_4].$$

Diese Annahme wird auch sehr stark durch inzwischen geglückte Versuche zur präparativen Darstellung der reduzierten Form der Molybdatokieselsäure unterstützt. Das Reduktionsprodukt ist eine vierbasische Säure, die durch Aufnahme von 4 Oxydationsäquivalenten in die Molybdatokieselsäure übergeführt wird. Eine nähere Beschreibung dieser Verbindung und ihrer Darstellung erfolgt an anderer Stelle.

Unter den vorstehend geschilderten Versuchsbedingungen liegt entsprechend den Angaben von Strickland, wie bereits erwähnt, die β-Form der Molybdatokieselsäure vor, so daß sich die vorstehenden Betrachtungen nur auf diese Form beziehen. Bei Versuchen, bei denen der Einfachheit halber die Molybdatokieselsäure in fester Form zu der Trägerlösung zugegeben und nach dem Lösen sofort polarographiert wurde, trat bei Konzentrationen von über 100 μg HPS/ml, wie aus Abb. 10 zu ersehen ist, eine weitere Reduktionsstufe auf, die bei Erhöhung

der Konzentration der Heteropolysäure deutlicher wurde. Das Halbstufenpotential dieser Stufe liegt bei den gegebenen Bedingungen ungefähr bei — 0,47 V SCE, d.h. um etwa 90 mV negativer als das der 1. Stufe. Leider ist der Grenzstrom dieser Stufe so schlecht ausgebildet, daß er bei dem geringen Auflösungsvermögen des PO 3-Polarographen nicht genau zu vermessen ist. In der kristallisierten Molybdatokieselsäure liegt die α-Form nach den Angaben von STRICKLAND vor. Beim Lösen in der Trägerlösung wandelt sich die α-Form offenbar nicht in die unter diesen Bedingungen stabilere β-Form um, eine Beobachtung die auch RINGBOHM, AHLERS u. SITONEN[9] gemacht haben, so daß beide von STRICKLAND für die α-Form angegebenen Reduktionsschritte auch im Polarogramm auftreten. Bei Zusatz von Methyläthylketon zur Trägerlösung tritt die 2. Reduktionsstufe der α-Form nicht auf, auch bei den höchsten noch polarographierbaren Konzentrationen an Molybdatokieselsäure. Wahrscheinlich ist bei der Anwesenheit des Ketons die β-Form die wesentlich stabilere, so daß die Umwandlung der α-Form in diese jetzt so rasch erfolgt, daß die 2. Reduktionsstufe nicht mehr zu beobachten ist. Eine ähnliche Reduktionsstufe bei gleichem Halbstufenpotential tritt auch bei der polarographischen Reduktion der präparativ gewonnenen reduzierten Form der Molybdatokieselsäure auf. Wahrscheinlich handelt es sich in beiden Fällen um die gleiche Reduktionsstufe. Eine eingehendere Untersuchung dieses Reduktionsvorganges haben wir jedoch wegen der schlechten Vermeßbarkeit dieser Stufe und in Ermangelung eines besseren Polarographen vorläufig unterlassen.

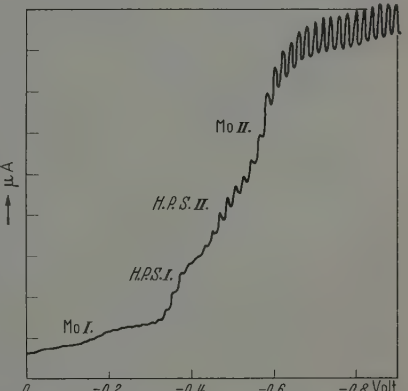

Abb. 10. Polarogramm der α-Molybdatokieselsäure

Anwendung der polarographischen Reduktion der Molybdatokieselsäure auf die Bestimmung des Siliciums

Nach der Aufklärung des polarographischen Verhaltens der Molybdatokieselsäure ist schließlich die Brauchbarkeit dieses Verfahrens für eine quantitative Bestimmung des Siliciums von größtem Interesse. Wir haben daher mit einer reinen Siliciumstammlösung in verschiedenen Konzentrationsbereichen Eichkurven hergestellt und die Reproduzierbarkeit der einzelnen Bestimmungen untersucht. Dazu bereiten wir die

einzelnen Proben nach folgender Arbeitsvorschrift für die polarographische Bestimmung vor:

In einem 100 ml-Meßkolben wird zu 50 ml Wasser die Silicatlösung gegeben, mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit 0,2 n Salzsäure neutralisiert. Anschließend wird mit 5 ml der Molybdatlösung versetzt, mit 0,2 n Salzsäure auf p_H 2,6 eingestellt und nach genau 10 min (eine Zeitkontrolle ist auch hier nach den Erfahrungen anderer Autoren unbedingt erforderlich) mit 0,1 n Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung werden in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt, mit 10 ml Methyläthylketon und 2 ml Salpetersäure versetzt, mit Wasser aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Von diesem homogenisierten Gemisch werden mittels einer Haackschen Ausblaspipette 10 ml in das Elektrolysiergefäß gegeben und nach Zugabe von 1 ml 0,01%iger Prillösung als Dämpfer 30 min entlüftet. Schließlich wird 1 ml des gleichzeitig entlüfteten Pufferkonzentrats zur Probelösung gegeben und sogleich das Polarogramm aufgenommen. Es hat sich später gezeigt, daß bei Gegenwart von Methyläthylketon der Citratpuffer bereits vor dem Entlüften zugegeben werden kann, ohne daß ein verstärkter Zerfall der Heteropolysäure zu befürchten ist. Von jeder Probe werden drei Polarogramme aufgenommen, ausgemessen und der Mittelwert für die Bestimmung verwendet.

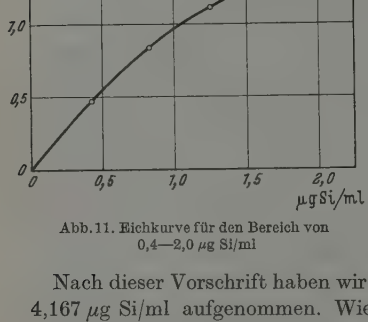

Abb. 11. Eichkurve für den Bereich von 0,4—2,0 μg Si/ml

Nach dieser Vorschrift haben wir Eichkurven im Bereich von 0,125 bis 4,167 μg Si/ml aufgenommen. Wie aus Abb. 11 für den Bereich von 0,417 bis 2,085 μg Si/ml als Beispiel zu ersehen ist, erhält man, wie auch

Tabelle 5. *Reproduzierbarkeit der Siliciumbestimmungen in verschiedenen Bereichen*

vorgelegt μg Si/ml	gef. Mittelwert μg Si/ml	Zahl der Bestimmungen	größte Abweichung in Prozent	
0,125	0,124	5	+ 7,0	— 7,0
0,208	0,208	6	+ 3,0	— 2,6
0,292	0,292	5	+ 2,0	— 2,3
0,375	0,374	6	+ 2,7	— 1,8
0,417	0,417	5	+ 2,7	— 3,0
0,834	0,833	7	+ 2,9	— 3,4
1,250	1,250	13	+ 3,1	— 3,1
1,668	1,665	6	+ 2,3	— 2,1
2,084	2,084	12	+ 2,3	— 1,5
2,500	2,498	5	+ 1,9	— 1,4
2,917	2,917	5	+ 2,8	— 1,4
3,333	3,332	5	+ 1,5	— 2,3
4,167	4,167	5	+ 1,4	— 0,9

auf Grund der Gleichgewichtseinstellung zu erwarten war, keine geradlinigen Eichkurven sondern gekrümmte. In Tab. 5 sind die einzelnen Messungen des untersuchten Konzentrationsbereichs zusammengestellt.

Man ersieht daraus, daß, abgesehen von den ganz kleinen Siliciumkonzentrationen, die maximalen Abweichungen der Messungen von der vorgegebenen Menge $\pm$ 3% kaum überschreiten. Damit hat sich die Brauchbarkeit der polarographischen Reduktion der Molybdatokieselsäure für eine quantitative Bestimmung kleiner Mengen Silicium voll erwiesen. Es eröffnet sich damit eine Möglichkeit zu einer objektiveren Bestimmung des Siliciums, als es die photometrische ist.

Zusammenfassung

Es wird das polarographische Verhalten der Molybdatokieselsäure (β-Form) näher untersucht. Sie gibt eine charakteristische Reduktionsstufe, deren Halbstufenpotential gesetzmäßig vom p_H-Wert der Trägerlösung abhängig ist. Die Ausbildung dieser Stufe ist von der Zusammensetzung der Trägerlösung abhängig. Sie ist am besten in einer Pufferlösung aus Natriumcitrat und Salzsäure vom p_H 2,5 ausgebildet. Anwesenheit von Methyläthylketon verbessert die Form der Stufe. Die Reduktion der Molybdatokieselsäure verläuft an der Quecksilbertropfelektrode reversibel. Auf Grund der polarographischen Untersuchung wird eine auch durch präparative Versuche gestützte Formulierung des Reduktionsverlaufs vorgeschlagen. Die Molybdatokieselsäure zerfällt beim Lösen im wäßrigen Medium zu über 50% in Kieselsäure und Hexamolybdänsäure. Ihre Unbeständigkeitskonstante wird aus den polarographischen Daten zu $K = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$ bestimmt. Die polarographische Reduktion der Molybdatokieselsäure ist für eine quantitative Bestimmung kleiner Mengen Silicium voll geeignet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Boltz, D. P., T. de Vries u. M. G. Mellon: Analyt. Chemistry **21**, 563 (1949); vgl. diese Z. **132**, 383 (1951). — [2] Dean, R. B., u. W. J. Dixon: Analyt. Chemistry **23**, 636 (1951). — [3] Glemser, O., G. Lutz u. G. Meyer: Z. anorg. allg. Chem. **285**, 172 (1956). — [4] Grasshoff, K.: Diplomarbeit Kiel 1958. — [5] Hahn, H., u. K. Grasshoff: Vorgetragen auf dem Polarographischen Kolloquium Bonn 1958. — [6] Jander, G., u. H. Spandau: Z. physik. Chem. **185**, 325 (1939). — [7] Kemula, W., u. S. Rosolowski: Roczniki Chem. **32**, 419 (1958). — [8] Kolthoff, I. M., u. J. J. Lingane: Polarography. Interscience Publ. New York 1952. — [9] Ringbohm, A., P. E. Ahlers u. S. Siitonen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 78 (1959). — [10] de Sesa, M. A., u. L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **26**, 1278 (1954); vgl. diese Z. **147**, 366 (1955). — [11] Strickland, J. D. H.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 862 (1952). — [12] Tarutani, T.: Kagutu Zasshi **77**, 1721 (1956); vgl. Chem. Abstr. **52**, 3468 (1958). — [13] Treadwell, W. D., u. Y. Schaeppi: Helv. chim. Acta **29**, 771 (1946); vgl. diese Z. **129**, 409 (1949). — [14] Weitz, E., H. Frank u. M. Schuchard: Chemiker-Ztg. **74**, 256 (1950).

Prof. Dr.-Ing. Harry Hahn, Kiel, Olshausenstr. 40—60

Aus dem Laboratorium der Firma Gebr. Giulini GmbH, Ludwigshafen/Rhein

Schnellbestimmung von SO_3 in Aluminiumsulfat

Von
H. Plaetschke

(Eingegangen am 5. März 1959)

Schultze u. Mitarb.[1] schildern eine Analysenmethodik für Reaktionsgemische von Propylen mit Schwefelsäure, wobei das Dinatriumsalz des Tetrahydroxychinons als Indicator benutzt wird. Diese Veröffentlichung veranlaßte uns zu der Prüfung, ob dieser Indicator auch zur Titration von SO_3 in Aluminiumsulfat verwendet werden könnte.

Zunächst haben wir nachgeprüft, ob das Dinatriumsalz von Tetrahydroxychinon, im trockenen Zustand mit KCl im Verhältnis 1:1 vermischt, einige Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann. Hierbei sind die Literaturangaben bestätigt worden, wonach noch nach 5wöchiger Standzeit die Verbindung als solche erhalten bleibt. In wäßriger Lösung jedoch zersetzt sich die gelblich gelöste Substanz verhältnismäßig rasch. Durch einen Zusatz von Natriumnitrit läßt sich die Zersetzung aber von etwa 20 min bis auf einige Tage hinauszögern. Allerdings setzt das Nitrit die Löslichkeit des Indicators etwas herab. Es ist daher erforderlich, die Indicatorlösung vor Gebrauch kurz umzuschütteln. — Das Dinatriumsalz selbst läßt sich aus Glyoxalbisulfit in kurzer Zeit leicht herstellen.

Die gelbliche Färbung der wäßrigen Indicatorlösung bleibt bei Zugabe von K^+ erhalten, die Farbe ändert sich jedoch bei Hinzufügen von Ba^{2+}. Die Lösung färbt sich dann rot bzw. bei stärkerer Ba^{2+}-Konzentration bildet sich ein roter Niederschlag. Wird Al^{3+} zur wäßrigen Indicatorlösung gegeben, dann tritt sofort Entfärbung ein. Es bildet sich eine Komplexverbindung von Tetrahydroxychinon mit Al^{3+}, die in der Hitze gegenüber dem roten Bariumkomplex bevorzugt gebildet wird. Bei Zimmertemperatur jedoch bleibt stets *die* Komplexverbindung erhalten, welche zunächst entsteht, d. h. es ist in der Kälte die Bariumtetrahydroxychinonverbindung auch in Gegenwart von Al^{3+}-Ionen beständig, sofern diese später in die Lösung gegeben werden.

Titriert man eine Bariumlösung mit Aluminiumsulfatlösung oder umgekehrt, so fällt stets zunächst Bariumsulfat als schwerstlöslichste Verbindung aus. Bei Gegenwart des Indicators würde im ersten Falle zunächst $BaSO_4$ neben dem rotgefärbten Barium-Tetrahydroxychinonkomplex entstehen. Mit fortschreitender Titration werden dann die freien Bariumionen infolge Bildung von $BaSO_4$ gebunden. Erst gegen

Ende der Titration wird das im Barium-Tetrahydroxychinonkomplex gebundene Barium zugunsten des schwer löslichen $BaSO_4$ aus der Lösung entfernt. Die Lösung entfärbt sich, und es bildet sich nun die farblose Aluminium-Tetrahydroxychinonverbindung. — Im zweiten Falle, bei der Titration einer Al-Sulfatlösung mit Bariumionen würde dagegen keine Farbänderung beobachtet werden können.

Tabelle. *Titrimetrische Bestimmung von SO_3 in Aluminiumsulfat*

Nr.	Einwaage Al-Sulfat/ 100 ml Lsg. g	Vorlage 1 n $BaCl_2$-Lsg. ml	Zugabe Al-Sulfatlsg. ml	Verbrauch 1 n K_2SO_4-Lsg. ml	SO_4^{2-}/100 ml Lsg. nach dieser Meth. titrimetr. bestimmt g	zum Vergleich SO_4^{2-}/100 ml Lsg. gravimetrisch bestimmt g
1a	4,74	5,00	5,00	2,42	2,48	2,34
1b	4,74	5,00	5,00	2,40	2,50	2,34
2a	5,00	5,00	5,00	2,25	2,64	2,58
2b	5,00	5,00	5,00	2,27	2,62	2,58
3a	4,85	5,00	5,00	2,28	2,62	2,64
3b	4,85	5,00	5,00	2,30	2,60	2,64
4a	5,00	5,00	5,00	2,43	2,48	2,48
4b	5,00	5,00	5,00	2,46	2,44	2,48

Die aus diesen Werten ermittelte Genauigkeit der Methode mit etwa $\pm 0{,}5\%$ dürfte für Betriebsanalysen im allgemeinen ausreichen.

Soll der Sulfatgehalt in verschiedenen Aluminiumsulfatlösungen bestimmt werden, dann ist es allerdings umständlich, auf die eben genannte Weise zu verfahren. Man vereinfacht die Titration, indem man zunächst eine nicht zur vollständigen Entfernung der Bariumionen notwendige Menge Al-Sulfatlösung zu einer $BaCl_2$-Lösung bekannten Gehaltes gibt und dann mit einer Lösung bekannten Sulfatgehaltes, z. B. einer K_2SO_4-Lösung, zu Ende titriert. Der Äquivalenzpunkt bei dieser Titration ist dann erreicht, wenn die Farbe des Indicators von kräftig Rosa in Orangeweiß umschlägt. Es ist auf den Beginn des Umschlagpunktes zu titrieren, nach 0,5—1 min langem Stehen soll die Färbung langsam in Orangeweiß umschlagen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß in konzentrierteren Lösungen der Umschlagpunkt besonders gut zu erkennen ist, und es wurde daher zweckmäßig mit einer mindestens 0,2 n Lösung gearbeitet.

Die Ergebnisse einiger nach dieser Methode durchgeführter Bestimmungen sind in der Tabelle mitgeteilt.

Arbeitsvorschrift

Bereitung der Indicatorlösung

Zu einer Mischung von 20 mg des Dinatriumsalzes von Tetrahydroxychinon mit 20 mg KCl und 1,6 g $NaNO_2$ werden 15 ml Wasser gegeben. Es ist zweckmäßig, die Indicatorlösung jeweils nur in der angegebenen Menge zu bereiten, da sich die Lösung innerhalb von ein paar Tagen langsam zersetzt; notfalls ist noch zusätzlich $NaNO_2$ hinzuzufügen.

Ausführung der Titration

Zu 15 ml Wasser werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben 3 Tropfen Indicatorlösung gegeben (Indicatorlösung vor Zugabe umschütteln). Anschließend werden unter Umschütteln 5,00 ml 2n $BaCl_2$-Lösung bei Zimmertemperatur hinzugefügt. Es entsteht eine Rotfärbung. Es werden nun 5,00 ml Aluminiumsulfatlösung (25—43 g SO_4^{2-}/l) unter gutem Umschütteln hinzugegeben. Der sich bildende Niederschlag von $BaSO_4$ erscheint infolge der im Überschuß noch vorhandenen freien Bariumionen kräftig rosa. Dann wird mit 1n K_2SO_4-Lösung titriert bis zum Beginn des Umschlagspunktes von kräftig Rosa nach Orangeweiß. Nach kurzem Stehen (0,5—1 min) ohne erneute Zugabe von K_2SO_4-Lösung soll die Suspension eine orangeweiße Farbe annehmen.

Der Gehalt der Lösung an SO_4^{2-} bzw. SO_3 wird aus einer Tabelle abgelesen oder wie folgt ermittelt:

5,00 ml 1,00-n-$BaCl_2$ = Lösung (Vorlage)
— 1,05 ml 1,00-n-K_2SO_4-Lösung (Verbrauch bis zum Umschlagspunkt)
3,95 ml;
3,95 · 9,6 (Molgew. von SO_4 : 10) = 38,0 g SO_4^{2-}/l
oder 3,95 · 8,0 = 31,7 g SO_3/l.

Wenn hier also z. B. 5,0 g Aluminiumsulfat in Wasser gelöst wurden und diese Lösung mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt wurde, dann würden in diesen 5,0 g Al-Sulfat (jeweils bei Anwendung von 5,00 ml Aluminiumsulfatlösung) 3,60 g SO_4^{2-} bzw. 3,17 g SO_3 enthalten sein, und das Aluminiumsulfat würde 63,4% SO_3 enthalten.

Für die Genehmigung der Veröffentlichung möchte ich an dieser Stelle der Firma Gebr. Giulini GmbH danken.

Literatur

[1] Schultze, G. R., J. Moos u. K.-D. Ledwoch: Erdöl u. Kohle 8, 402 (1955).

Dr. H. Plaetschke, Neumünster, Holsatenring 42

Aus dem chemischen Laboratorium des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen

Serienbestimmung von Bor in Sedimentgesteinen

Von
H. Werner

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 5. März 1959)

In der letzten Zeit hat sich die große Bedeutung erwiesen, die der Borbestimmung in Sedimenten für wissenschaftliche und praktische Zwecke der Geologie zukommt[2,3]. Auf der Suche nach einer für Reihenuntersuchungen geeigneten Methode entschlossen wir uns für die von Roth u. Beck[4] angegebene Destillation im Methanoldampfstrom. Im Hinblick auf die große Zahl der zu untersuchenden Proben mußten sowohl die Apparatur als auch die Methode vereinfacht werden. Es wurden folgende Änderungen vorgenommen.

1. Für den Sodaaufschluß benutzen wir starkwandige Platintiegel mit rundem Boden, die durch die abkühlende Schmelze nicht deformiert werden und auch nach längerem Gebrauch ein leichtes Ablösen des Schmelzkuchens gestatten.

2. Der Schmelzkuchen wird nicht im Destillationskolben, sondern in einem Quarzbecherglas mit Schwefelsäure (1 : 1) gelöst. Borverluste entstehen dadurch nicht[1]. Durch diese Maßnahmen erspart man sich das Absaugen der Kohlensäure aus der Apparatur.

3. Von dem für die Destillation erforderlichen Methanol-Schwefelsäuregemisch stellt man einen größeren Vorrat her. Da beim Zugeben dieses Gemisches zum gelösten Aufschluß im Kolben keine Erwärmung auftritt, kann man dabei schnell verfahren und auch auf den bei Roth u. Beck angegebenen Zwischenkühler verzichten.

4. Das Eindampfen eines aliquoten Teils des Destillates geschieht in einem Quarzkolben, in dem anschließend mit genau 10 ml Reagens (gegenüber der Vorschrift von Roth u. Beck auf die Hälfte verdünnt) die Anfärbung vorgenommen wird. Hierdurch entfällt das Umfüllen in Meßkolben und Auffüllen auf 10 ml.

Arbeitsvorschrift

350 mg gepulverten Gesteins (bei 0,01—0,05% B_2O_3 entspricht diese Einwaage einer zur Anfärbung gelangenden Bormenge von etwa 1—5 μg B) werden im Platintiegel mit 1 g Natriumcarbonat gemischt und mit 0,5 g davon bedeckt. Der Tiegel wird in den kalten Ofen eingesetzt und nach Erreichen einer Temperatur von etwa 875° C hierbei 1 Std belassen. Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen durch gelindes Aufklopfen aus dem Tiegel entfernt, in einen Quarzbecher übergeführt und mit 10 ml Schwefelsäure (1 : 1) gelöst. Der Tiegel wird mit 5 ml Wasser ausgespült. Die Auflösung kann durch Rühren mit einem Quarzstäbchen wesentlich beschleunigt werden.

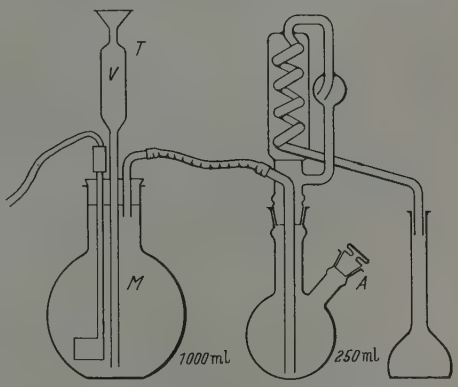

Abb. 1. Apparatur für Bor-Serienbestimmungen

Der gelöste Aufschluß wird durch den Schliff *A* (Abb. 1) in den Destillier-Kolben gebracht, der Quarzbecher mit etwas Methanol-Schwefelsäuregemisch (3 : 1) ausgespült. Insgesamt werden 60 ml Gemisch eingefüllt. Im Dampfentwickler *M* wird Methanol, das durch das Trichterrohr *T* eingefüllt werden kann, mittels Tauchsieder (mit Widerstand) zum Sieden erhitzt (das Rohr *T* dient auch als Steigrohr mit einem Sicherheitsvolumen *V*). Durch Einleiten des Methanoldampfes erhitzt sich der Inhalt des Destillierkolbens auf etwa 80° C. Der Dampfstrom wird so reguliert, daß der vorgelegte mit 10 ml 0,1 n $Ca(OH)_2$-Lösung beschickte 100 ml-Meßkolben in etwa 15 min gefüllt ist. Nach Abkühlen des Destillates wird mit Methanol zur Marke aufgefüllt und gemischt.

Zur Reinigung des Destillierkolbens wird dieser mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe entleert, mit Methanol aus einer Spritzflasche mit aufgebogener Spitze gründlich ausgespült und abermals leergesaugt. Hierauf kann sofort mit der nächsten Destillation begonnen werden.

10 ml des Destillates werden in einem Quarzkolben (Weithals-Erlenmeyer-Kolben 20 ml, mit Schliffstopfen) vorsichtig eingedampft. Nach Zugabe von genau 10 ml Dianthrimid-Schwefelsäure (52 mg 1,1'-Dianthrimid in 100 g konz. Schwefelsäure) und einer Messerspitze Hydrazinsulfat (zur Verhinderung einer gelegentlich auftretenden Braunfärbung) wird 5 Std auf 70° C erhitzt[1].

Zur Messung der Extinktion benutzen wir das Elko II (Filter J 62, 1 cm-Küvette).

Der Fehler beträgt bei durchschnittlichen Borgehalten der Gesteine von 0,025% B_2O_3 etwa 10%. Die Eichkurve wird durch Destillation vorgegebener Bormengen aufgestellt.

Bei gleichzeitigem Betrieb von 6 Destillationsapparaten können von einer Hilfskraft einschließlich aller Vorbereitungsarbeiten 12 Analysen je Tag ausgeführt werden.

Literatur

[1] Baron, H.: diese Z. **143**, 339 (1954). — [2] Bradacs, L. K., u. W. Ernst: Naturwissenschaften **43**, 33 (1956). — [3] Ernst, W., K. Krejci-Graf u. H. Werner: Geochim. cosmochim. Acta (London) **14**, 211 (1958). — [4] Roth, H., u. W. Beck: diese Z. **141**, 404 (1954).

Dr. H. Werner, Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld, Westwall 124

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln

V. Oxinate vom Zink, Cadmium und Quecksilber und ihre Koordinationsverbindungen mit Alkoholen und Aminen*

Von

Fritz Umland und Werner Hoffmann

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. März 1959)

Die 8-Hydroxychinolinverbindungen der zweiwertigen Metalle, die für gravimetrische Bestimmungen eine große Rolle spielen[1,2,8], sind im allgemeinen nicht oder schlecht extrahierbar[5,6], sofern sie stabile Dihydrate bilden können. Das bei Fällung aus wäßriger Lösung entstehende $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ besitzt nach einer röntgenographischen Untersuchung von Merritt[13], die Atomabstände:

Zn — N des Oxins	2,09 Å
Zn — O des Oxins	2,00 Å
Zn — O des Wassers	2,27 Å

* IV. Mitt.: F. Umland und K. U. Meckenstock, diese Z. **165**, 161 (1959).

Das „Hydratwasser" besetzt dabei zwei gegenüberliegende Ecken eines Oktaeders. Aus den wenig verschiedenen Atomabständen muß man schließen, daß die beiden Hydratwassermoleküle zur Komplexschale gehören. Es handelt sich demnach genau gesagt um Dioxinatodiaquometall(II)-komplexe.

Wir versuchten nun, in den Me^{II}-oxinatdihydraten das Wasser durch polare organische Liganden zu ersetzen und damit eine höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und bessere Extrahierbarkeit zu erzielen[7,20]. Die Extraktionsversuche mit Oxin-Chloroformlösungen wurden also in Gegenwart polarer organischer Reagentien (Alkohole, Äther, Ketone und Amine) durchgeführt. Wenn möglich, stellten wir die dabei gebildeten Koordinationsverbindungen auch präparativ her oder bestimmten ihre stöchiometrische Zusammensetzung in Lösungen mittels photometrischer Methoden.

1. Zinkoxinate

Schüttelt man eine 10^{-4} m $ZnCl_2$-Lösung mit einer 10^{-3} m Oxinlösung in alkoholfreiem Chloroform, so erhält man neben einem gelben Niederschlag an der Phasengrenzfläche im p_H-Bereich von 7—13 eine hellgelb bis grünlichgelb gefärbte Chloroformlösung, die sich auch nach sofortigem Trocknen mit Na_2SO_4 nach 15—20 min trübt unter Ausscheidung eines hellgelben Niederschlags. Dieser Niederschlag wurde nach vorsichtigem Trocknen im Exsiccator bei Raumtemperatur analysiert; man erhielt: 66% Oxin, 22% Zn, Rest Wasser. Wird der Oxingehalt auf $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ umgerechnet (89,2% mit 14,8% Zn), so ergibt sich, daß das restliche Zn (7,2%) als $Zn(OH)_2$ (10,9%) vorliegen muß. Neben der Fällung des Dihydrates erfolgt also eine teilweise Hydrolyse des Oxinates, die durch höhere Oxinkonzentrationen zurückgedrängt werden kann. Schon aus 10^{-2}m Oxin-Chloroformlösungen fällt fast reines $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ aus. Aus den nach etwa 12 Std konstant werdenden Restextinktionen solcher Lösungen ergibt sich die Löslichkeit des $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ in Chloroform zu $2{,}1—2{,}6 \cdot 10^{-6}$ m.

a) Stabilisierung von $ZnOx_2$-Lösungen in Chloroform durch sauerstoffhaltige polare organische Reagentien

Vorversuche hatten ergeben, daß durch 4%ige Zusätze von Glykolmonoalkyläthern oder einfachen Alkoholen eine Trübung oder Fällung von $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ über mehrere Tage verhindert werden konnte, wenn präparativ hergestelltes, wasserfreies $ZnOx_2$ in wasserarmem, mit Na_2SO_4 getrocknetem Chloroform gelöst worden war. Nach vorhergehender Extraktion des Zinks als Oxinat waren zur Stabilisierung jedoch wesentlich größere Zusätze erforderlich, auch wenn unmittelbar nach der Trennung der Phasen die chloroformische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet worden war. Eine Trübung konnte für etwa 12 Std durch folgende Zusätze in Vol-% verhindert werden:

Methylglykol 10%, Äthyl- und Propylglykol 15—17%, Butylglykol 25%, Methanol 4%, ohne Vertrocknung 9%. Die Wirksamkeit nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Bei halb so großen Zusätzen ist eine

Stabilisierung über 3 Std möglich. Äther und Ketone sind wesentlich weniger wirksam, selbst bei 25%igen Zusätzen tritt eine Trübung nach 0,5—2 Std ein. Daraus folgt, daß bei den Glykoläthern die alkoholische Gruppe wirksam ist. Bei Zusätzen von reinem Glykol geht das Oxinat in die Glykolphase, die völlig klar bleibt.

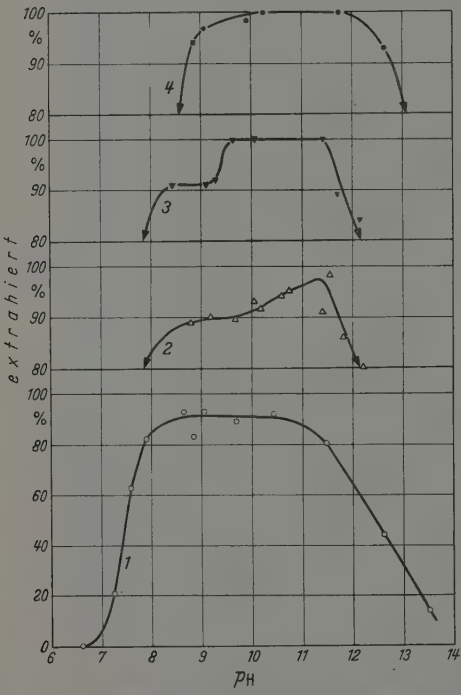

Abb. 1. Abhängigkeit der Verteilung des Zinkoxinates vom pH-Wert bei verschiedenen Zusätzen (10^{-4} m Zn, 10^{-3} m Oxin). *1* o——o ohne Zusätze; *2* △——△ 4% Methyl-, Äthyl-, Propylglykol; *3* ▼——▼ 4% Butylglykol; *4* •——• 0,008 m Butylamin = 0,08 Vol-%

Die relativ günstige Wirkung von Methanolzusätzen wurde im folgenden zur photometrischen Bestimmung des Zinks ausgenutzt. Dabei wurde folgendermaßen verfahren: Die 50 ml betragende wäßrige Lösung (Puffer NH_3/NH_4Cl, p_H 9) wurde 30 sec mit 20 ml 10^{-3} m Oxin-Chloroformlösung geschüttelt und die Chloroformphase mitsamt dem an der Phasengrenzfläche befindlichen Niederschlag von $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ in einen 50 ml-Meßkolben zu 5 ml Methanol fließen gelassen. Dabei löste sich der bereits gebildete Niederschlag wieder auf. Dann wurde noch 2 mal je 30 sec mit je 10 ml Chloroformlösung nachextrahiert. Diese Extrakte blieben jedoch farblos, so daß das Zn also als Summe der ersten Extraktion und der Fällung vollständig entfernt wurde. Eine mit dem Filterphotometer Elko II der Firma Zeiss, Oberkochen, Filter S 38 E aufgenommene Eichkurve war im Breiche von 1,4—8,5 μg Zn/ml Chloroform geradlinig. Der praktische, molare dekadische Extinktionskoeffizient betrug $\varkappa_{S38E} = 4700$ ($\pm$ 100).

b) Abhängigkeit der Verteilung des $ZnOx_2$ vom p_H-Wert der wäßrigen Phase

Es wurden 10^{-4} m Zn^{2+}-Lösungen von verschiedenen p_H-Werten hergestellt, die gegebenenfalls 4 Vol.-% an polaren organischen Zusätzen enthielten. 50 ml dieser Lösungen wurden mit je 50 ml einer 10^{-3} m Oxin-Chloroformlösung je 1 min geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde die Chloroformlösung sofort mit 10 ml Methanol versetzt. Niederschläge blieben bei der wäßrigen Phase. Extinktionsmessungen in der organischen Phase erfolgten nach 1,5 Std und wurden mit Hilfe der Eichkurve auf „Prozent Zn extrahiert" umgerechnet.

Einige Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt: In allen Fällen beginnt die Extraktion etwa bei p_H 6,6; oberhalb etwa p_H 14 wird nichts mehr extrahiert. Ohne Zusätze (Kurve 1) ergibt sich eine ungefähr konstante Extraktion von 90% (Streuungen etwa $\pm$ 5—10%) von p_H 8—11, darüber nimmt die extrahierte Menge zugunsten einer stärkeren Fällung an der Phasengrenzfläche wieder ab. Die Art der Puffer, sowie auch ein Tartratzusatz haben dabei keinen entscheidenden Einfluß.

Sämtliche Messungen bei Gegenwart von 4% Glykoläthern haben gemeinsam, daß bei etwa p_H 11,0—11,5 ein Extraktionsmaximum von 95—97%, bei Butylglykol zwischen p_H 9,5 und 11,5 sogar von 100% liegt. Bei kleineren Werten decken sich die Meßwerte etwa mit denen der Lösungen ohne Zusatz. In Abb. 1 (Kurven 2 und 3) sind deshalb nur die von Kurve 1 abweichenden Bereiche zwischen 80 und 100% extrahiert in vergrößertem Maßstab dargestellt. Auch höhere Alkohole üben einen günstigen Einfluß auf die Extraktion aus: z. B. erreicht man mit Propanol ein schmales Extraktionsmaximum von 98% bei p_H 9,4, mit Amylalkohol ein breiteres von 97—99% im p_H-Bereich 8,5—9,4 (vgl. dazu auch S. 276). Methanol hat keinen merklichen, Aceton einen geringen negativen Einfluß auf die Extraktion.

Obgleich also durch Zusatz von Butylglykol oder höheren Alkoholen eine 100%ige Extraktion des Zinkoxinates im p_H-Bereich 8,5—11,5 ermöglicht werden kann, erscheint diese Methode für analytische Zwecke nicht sehr aussichtsreich. Jedoch sind ähnliche Verfahren, z. B. zur Extraktion des Magnesiumoxinates[11,12] bei Gegenwart von Butylglykol durchaus vorgeschlagen worden. Nach unseren Untersuchungen[21] haben aber Zusätze von primären oder sekundären aliphatischen Aminen einen sehr viel günstigeren Einfluß auf die Magnesiumoxinatextraktion, wobei ein Ionenassoziatkomplex $(R\text{-}NH_3)^+(MgOx_3)^-$ extrahiert wird.

c) Der Einfluß von Alkylaminen auf die $ZnOx_2$-Extraktion

Nach Jinuma[9] sind bei Mg und Zn Alkalimetallsalze der Formeln $M^I[MgOx_3]$ bzw. $M^I[ZnOx_3]$ präparativ darstellbar. Bei der Neigung des Zinks zur Amminbildung ist hier aber auch eine Substitution der Wassermoleküle im $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ zu erwarten. Wir haben deshalb untersucht, ob beim Zink nicht auch organische Amine eine bessere Wirkung als Alkohole auf die Extraktion haben.

Tabelle 1. *Einfluß von Aminen auf die Zinkoxinatextraktion* (p_H 11; Boratpuffer)

Zusatz	ml/50 ml	% Zn extrahiert
ohne	—	85
Methylamin . .	2 (33%ig)	90
Äthylamin . . .	2 (33%ig)	90
Isopropylamin .	1	100
Butylamin . . .	1	100
Dimethylamin .	1 (33%ig)	101
Diisopropylamin	1	101
Dibutylamin . .	1	100
Triäthylamin . .	1	84
Triäthanolamin .	1	76

Tab. 1 zeigt den Einfluß verschiedener Amine auf die Extraktion bei p_H 11 (Boratpuffer). Es ergibt sich, daß bereits Zusätze von 2 Vol-%

primärer oder sekundärer Amine bei p_H 11 vollständige Extraktion bewirken. Tertiäre Amine sind ohne Einwirkung; Triäthanolamin und ebenso Äthylendiamin verschlechtern die Extrahierbarkeit.

Bei Versuchen mit Zusätzen variabler Mengen Butylamin wurde ferner festgestellt, daß ein Zusatz von 0,04 ml je 50 ml wäßriger Lösung (0,008 m) bei p_H 10—11,7 noch zur vollständigen Extraktion von Zn (10^{-4} m) durch einmalige Verteilung ausreichend ist (Abb. 1, Kurve 4), allerdings ist dann ebenfalls eine nachträgliche Stabilisierung mit Methanol erforderlich.

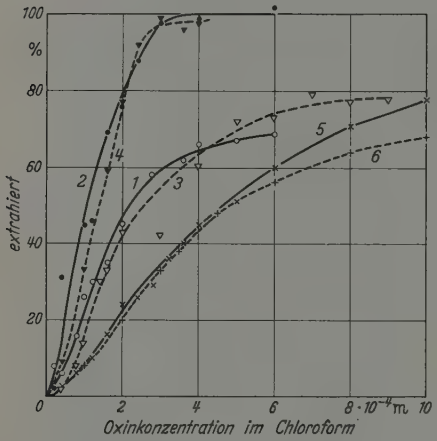

Abb. 2. Abhängigkeit der Verteilung von der Oxinkonzentration. *1* o——o 10^{-4} m Zn, p_H 9, NH_3/NH_4Cl-Puffer; *2* •——• wie *1*, + 0,02 m Butylamin (0,2 Vol-%); *3* ▽ - - - ▽ 10^{-4} m Cd, p_H 11,1, Phosphatpuffer + 0,1 n Tartrat; *4* ▼- - - ▼ wie *3*, + 0,2 m Butylamin (2 Vol-%); *5* ×——× 10^{-4} m $Hg(NO_3)_2$, p_H 10, Boratpuffer, + 0,1 m Tartrat, frisch hergestellte Oxinlösung; *6* + - - - + $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ m $Hg_2(NO_3)_2$, p_H 7,45, Phosphatpuffer

Eine quantitative Extraktion ist also zwischen p_H 9 und 12 möglich. Der Extraktionsbereich ist gegenüber den Versuchen ohne Zusätze bzw. mit alkoholischen Zusätzen etwas stärker zum alkalischen Bereich hin verschoben.

In Abb. 2 (Kurve 2) ist die $ZnOx_2$-Extraktion in *Abhängigkeit von der Oxinkonzentration* bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,2% (0,02 m) Butylamin dargestellt. Die Kurve verläuft wesentlich steiler als die ohne Aminzusatz (Kurve 1), wodurch die größere Stabilität der Aminverbindung des $ZnOx_2$ zum Ausdruck kommt.

d) Spektren von Zinkoxinatlösungen

In Abb. 3 sind die Spektren von 10^{-4} m $ZnOx_2$-Lösungen in Chloroform mit verschiedenen Zusätzen dargestellt. Das wasserfreie $ZnOx_2$ in alkoholfreiem Chloroform (Kurve 1) hat ein Maximum bei 370 mμ (mol. dek. Extinktionskoeff. $\varkappa_{370} = 5210$). Ein Zusatz von 10% Methanol (Kurve 4) verschiebt das Absorptionsmaximum ins Längerwellige auf 385 mμ ($\varkappa_{385} = 4850$). Bei Gegenwart der Glykoläther (unabhängig von der Kettenlänge) erfolgt eine Verflachung, bzw. Aufspaltung des Absorptionsmaximums (Kurve 2), die man vielleicht so deuten kann, daß neben einer Alkoholverbindung noch unverändertes $ZnOx_2$ vorliegt. Bei

Gegenwart von 10% Butylamin (Kurve 3) liegt das Maximum bei 400 mμ mit $\varkappa_{400} = 5950$. Bei Gegenwart von 2% Butylamin + 2% Methanol wird ein Maximum bei 390 mμ, also zwischen dem des Methanol- und des Butylaminadduktes, gemessen, aber die molare dekadische Extinktion

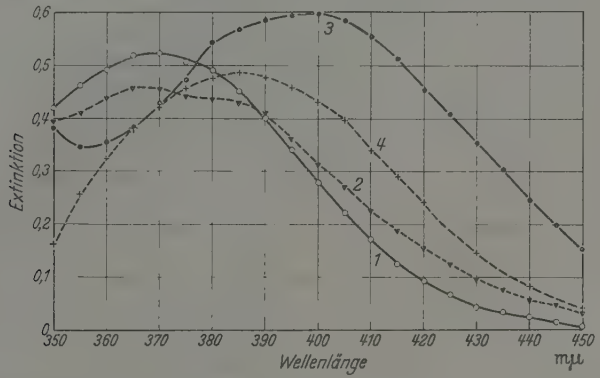

Abb. 3. Spektren von 10^{-4} m Zinkoxinatlösungen (1 cm-Küvetten). *1* o——o $ZnOx_2$ in trockenem, alkoholfreiem Chloroform; *2* ▼---▼ wie *1*, Lösung enthält 5 Vol-% Butylglykol; *3* •——• wie *1*, Lösung enthält 10 Vol-% Butylamin; *4* +---+ wie *1*, Lösung enthält 10 Vol-% Methanol

beträgt $\varkappa_{390} = 6700$ (vgl. auch Cd, Abb. 6, S. 277). Daraus darf gefolgert werden, daß nicht einfach eine Mischung zwischen Butylamin- und Methanoladdukt, sondern eine neue Verbindung vorliegt.

e) Zusammensetzung der Koordinationskomplexe des Zinkoxinates

Die Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen wurde nach der auf zweiphasige Systeme erweiterten[23] Jobschen Methode[10] ermittelt (Abb. 4). Bei Abwesenheit von Butylamin (Kurve 1) ergibt sich durch Interpolation das Maximum der Kurve bei Zn : Ox = 37 : 63 = 1 : 1,7, so daß die Verbindung $ZnOx_2$ extrahiert werden dürfte. Die Abweichung vom Verhältnis 1 : 2 ist wohl auf die gleichzeitig auftretende Hydrolyse von $ZnOx_2$ zurückzuführen. Kurve 2 ist unter den gleichen Bedingungen aufgenommen worden wie Kurve 1, jedoch war die wäßrige Phase vor dem Schütteln 0,02 m an Butylamin. Das Maximum liegt bei Zn : Ox = 32 : 68 = 1 : 2,1. Innerhalb der Fehlergrenze ist also die Zusammensetzung $ZnOx_2$.

Kurve 3 diente zur Ermittlung des Verhältnisses $ZnOx_2$: Butylamin. Dazu wurden je 10^{-4} m Lösungen von wasserfreiem $ZnOx_2$ und Butylamin in Chloroform hergestellt, dessen Wassergehalt nach chromatographischer Trocknung über Aluminiumoxyd[25] noch etwa $5 \cdot 10^{-3}$% ($= 3 \cdot 10^{-3}$ m) betrug, also noch fast 15mal so groß war, als zur Bildung

des Dihydrates erforderlich wäre. Diese Lösungen wurden nach der ursprünglichen Jobschen Methode für einphasige Systeme in verschiedenen Verhältnissen gemischt; die Extinktion wurde bei 405 mμ gemessen. Von der gemessenen Extinktion wurde jeweils die dem eingesetzten $ZnOx_2$ bei 405 mμ zukommende Extinktion subtrahiert. Es ergab sich eindeutig ein Maximum bei dem Verhältnis 1:1.

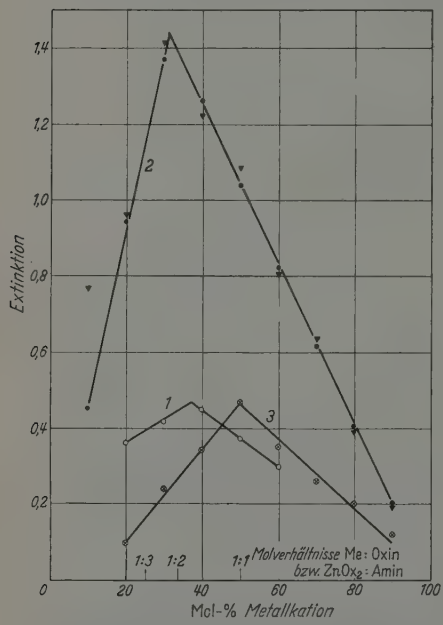

Abb. 4. „Jobsche" Kurven zur Ermittlung der Molverhältnisse der Komponenten in den extrahierten Oxinkomplexen von Zn und Cd. *1* ∘ Zn: Oxin, p_H 9,8, ohne Zusatz; *2* • Zn: Oxin, p_H 11,3, 0,2 Vol-% Butylamin; ▼ Cd: Oxin, p_H 11,3,2,0 Vol-% Butylamin; *3* ⊗ $ZnOx_2$ Butylamin, durch Mischung der chloroformischen Lösungen

Auf Grund der Arbeitshypothese, die den Ausgangspunkt für diese Untersuchungen bildete, sollten zwei polare Gruppen an ein $ZnOx_2$-Molekül gebunden sein. Demnach käme für die Zinkoxinat-butylaminverbindung die Formel $ZnOx_2 \cdot H_2O \cdot NH_2R$ in Betracht. Die Bestätigung wurde durch *präparative Darstellung* und direkte Analyse dieser Verbindung erbracht:

Zur Darstellung des Methyl- und des Äthylaminadduktes wurde die wäßrige, etwa 33%ige Aminlösung bei p_H 13 mit Chloroform geschüttelt und die Chloroformphase mit Na_2SO_4 getrocknet. Dann wurde wasserfreies $ZnOx_2$ darin aufgelöst. Anschließend wurden Chloroform und überschüssiges Amin bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz des Rückstandes abgedunstet. Zur Darstellung des Butylaminadduktes wurde $ZnOx_2$ direkt in Butylamin gelöst und dieses bei Zimmertemperatur abgedunstet. Im Gegensatz zu den Methyl- und Äthylaminverbindungen roch die Butylaminverbindung nach dem Trocknen noch schwach nach Amin. Die erhaltenen Verbindungen waren tiefgelb, im Gegensatz zu dem nur schwach gelben wasserfreien $ZnOx_2$ und dem gelblichgrünen $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$. Die Analysenergebnisse finden sich in Tab. 2.

Zink wurde als $ZnOx_2$ photometrisch, Oxin durch bromatometrische Titration ermittelt und die Amine wurden entweder direkt oder nach Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff zu der entsprechenden Dithiocarbaminsäure[3] acidimetrisch bestimmt. Wasser wurde aus der Differenz berechnet. Die Einwaagen betrugen jeweils zwischen 5—30 mg. In Kontrollanalysen wurde nur der Oxingehalt ermittelt und unter Annahme des stöchiometrischen Verhältnisses Zn : Ox = 1 : 2 und der

Voraussetzung, daß nur zwei polare Moleküle (Wasser und/oder Amin) koordinativ gebunden sind, das Verhältnis H_2O : Amin berechnet.

In allen Fällen ergibt die direkte Analyse innerhalb der Fehlergrenze die Zusammensetzung:

$$ZnOx_2 \cdot H_2O \cdot NH_2R.$$

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ist wahrscheinlich, daß die Extinktionserhöhung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Butylamin und Methanol auf die Bildung einer analog zusammengesetzten Verbindung $ZnOx_2 \cdot CH_3OH \cdot NH_2R$ zurückgeht.

Tabelle 2. *Analysen der Zinkoxinatalkylaminverbindungen*

Aminkomponente	Zn %	Oxin %	H_2O %	Amin %	Molverhältnis Zn : Ox : H_2O : Amin
Methylamin; theor.:	16,2	71,6	4,5	7,7	
gefunden:	16,5	71,6	3,9	8,0	1 : 1,96 : 0,77 : 1,02
		71,7			(1) : 2 : 1,00 : 1,00
		71,5			(1) : 2 : 0,98 : 1,02
Äthylamin; theor.:	15,7	69,2	4,3	10,8	
gefunden:	14,8	68,0	6,6	10,6	1 : 2,08 : 1,63 : 1,04
		68,5			(1) : 2 : 0,92 : 1,08
		67,5			(1) : 2 : 0,83 : 1,17
Butylamin; theor.:	14,7	64,9	4,0	16,4	
gefunden:	14,3	65,6	3,3	16,8	1 : 2,08 : 0,85 : 1,05
		65,6			(1) : 2 : 1,05 : 0,95
		64,2			(1) : 2 : 0,95 : 1,05
		65,5			(1) : 2 : 1,04 : 0,96

Zur Herstellung der Methanolverbindung des Zinkoxinates wurde wasserfreies $ZnOx_2$, das in Methanol kaum löslich ist, mit dem Alkohol aufgeschlämmt, 2 Std am Rückflußkühler gekocht und dann der Alkohol bei Zimmertemperatur abgedunstet. Das erhaltene Produkt war gelblichgrün, etwas tiefer grün als das Dihydrat und fluorescierte im Gegensatz zu diesem bereits bei Tageslicht intensiv grün. Es roch nicht mehr nach Alkohol und war bei Raumtemperatur stabil. Oxinbestimmungen in zwei verschiedenen Ansätzen dieser Verbindung ergaben 69,3 und 69,2% Oxin. Eine Vollanalyse des ersten Ansatzes ergab 15,6% Zn, 69,3% Ox^- und 15.1% CH_3OH. Daraus berechnet sich das Mol-Verhältnis $Zn : Ox : CH_3OH = 1 : 2{,}00 : 1{,}98$, entsprechend der Verbindung $ZnOx_2 \cdot 2CH_3OH$.

Die analogen festen Verbindungen mit höheren Alkoholen und den Glykolmonoalkyläthern sind bei Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit nicht beständig. Sie geben mehr oder weniger schnell ihren Alkoholgehalt ab und gehen in die Dihydrate über.

Die große Stabilität des Dioxinatodimethanol-zinks erklärt die gute Stabilisatorwirkung des Methanols bei nachträglichem Zusatz zur Chloroformlösung.

Die gegenüber dem Methanol bessere Extraktionswirkung der Glykoläther und höheren Alkohole auf das $ZnOx_2$ hängt offenbar mit deren besseren Eigenextraktion und damit höheren Konzentration in der Chloroformphase zusammen. Aber auch eine bessere individuelle Extraktion der gebildeten Koordinationsverbindungen infolge der größeren organischen Reste dürfte eine Rolle spielen. Aus ähnlichen Gründen wird die Extrahierbarkeit des $ZnOx_2$ durch Triäthanolamin oder Diamine vermindert, weil durch diese Reagentien zusätzliche hydrophile Gruppen in die Koordinationsverbindung eingeführt werden.

2. Cadmiumoxinate

Die Untersuchungen an Cadmiumoxinaten wurden in der gleichen Weise durchgeführt, wie beim Zink. Es genügt deshalb eine summarische Zusammenstellung der Ergebnisse:

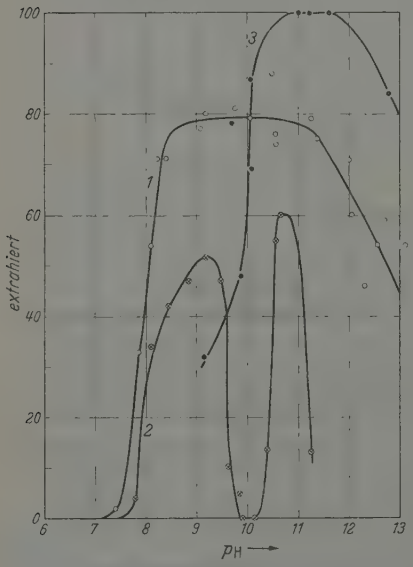

Abb. 5. Abhängigkeit der Verteilung des Cadmiumoxinates vom p_H-Wert bei verschiedenen Zusätzen (10^{-4} m Cd, 10^{-3} m Oxin). *1* ○——○ ohne Zusätze, NH_3-freie Lösung; *2* ⊗——⊗ NH_4Cl/NH_3-Puffer, 0,1 m an $NH_4^+ + NH_3$; *3* ●——● 2 Vol-% Butyl- oder Isopropylamin

Allgemein sind die Koordinationsverbindungen des Cadmiumoxinates weniger stabil als beim Zinkoxinat. Im Gegensatz zum Zink wird eine wirklich stabile Cadmiumoxinatlösung in Chloroform — selbst nach Vortrocknung mit Na_2SO_4 — erst bei Gegenwart von 20% Methanol im Chloroform erhalten. Wird die Extinktion gleich gemessen, reichen auch 10% Methanol aus. Der „praktische" molare Extinktionskoeffizient $\varkappa_{S38E} = 4700$ (± 50) ist gleich dem beim Dioxinato-dimethanol-zink gefundenen.

In Abb. 5 ist die *Abhängigkeit der Extraktion vom p_H-Wert* dargestellt. Der Extraktionsbeginn des Cadmiumoxinates bei Gegenwart eines Boratpuffers (Kurve 1) liegt bei p_H 7. Bei p_H 13 werden noch rund 50% extrahiert. Gegenüber dem Zinkoxinat ist also der Extraktionsbereich — ähnlich wie der Fällungsbereich[2] um rund 0,6 p_H-Einheiten zum Alkalischen hin verschoben. Die maximale Extraktion liegt zwischen p_H 8,5—11,5 mit 70—80% bei relativ großen Streuungen.

Die Anwesenheit von Ammoniak oder Ammoniumsalzen stört die Extraktion erheblich (Kurve 2). Bei p_H 10 liegt ein starker, bis auf Null gehender Abfall der Extraktionskurve. Das Cd findet sich vollständig im Niederschlag an der Phasengrenzfläche.

Die Beseitigung der Fällungen an der Phasengrenzfläche ist nur durch Zusatz primärer oder sekundärer Monamine möglich. Bei p_H 11,0—11,6 ist unter diesen Umständen mit *Isopropyl-* oder *Butylamin* (0,2 m, Abb. 5, Kurve 3) die Extraktion vollständig. Die zur quantitativen $CdOx_2$-Extraktion erforderliche Mindestmenge Amin ist demnach — bei engerem p_H-Bereich der Extraktion — 25mal so groß als bei $ZnOx_2$.

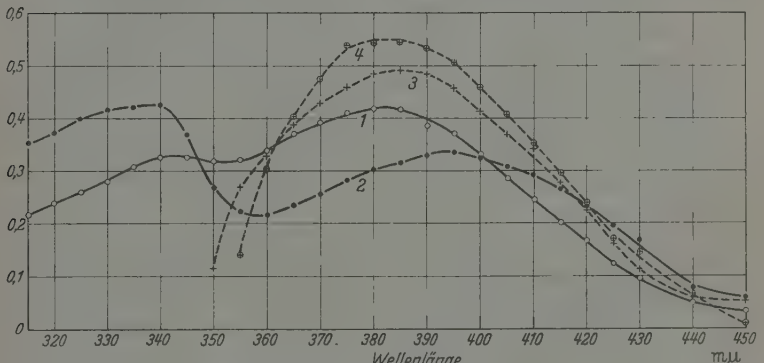

Abb. 6. Spektren von 10^{-4} m Cadmiumoxinatlösungen (1 cm-Küvetten). *1* o——o $CdOx_2$ in trockenem, alkoholfreiem Chloroform; *2* •——• wie *1*, Lösung enthält 5 Vol-% Butylamin; *3* +---+ wie *1*, Lösung enthält 5 Vol-% Methanol; *4* ⊕---⊕ wie *1*, Lösung enthält je 5 Vol-% Butylamin und Methanol

Im Gegensatz zu den Versuchen beim Zn ist bei Gegenwart der Glykoläther eine quantitative Cd-Extraktion nicht möglich, im Gegenteil wird sogar weniger extrahiert (etwa 40—60%) als bei Abwesenheit jeglicher Zusätze. Methanol und Aceton wirken ähnlich. Auch in diesen Fällen tritt bei Gegenwart von NH_3 ein, allerdings weniger stark ausgeprägtes Minimum in der Extraktionskurve bei p_H 10—10,5 auf. Äthylendiamin verhindert die Extraktion fast vollständig.

Zum Vergleich der Stabilität von $CdOx_2$ mit der von $ZnOx_2$ ist in Abb. 2 (Kurve 3) die *Abhängigkeit der Cadmiumextraktion von der Oxinkonzentration* angeführt.

In Kurve 4 ist unter sonst gleichen Bedingungen die Abhängigkeit der extrahierten Menge Cd vom Oxingehalt bei Gegenwart von 2% (0,2 m) Butylamin dargestellt. Mit einem 10fach höheren Aminzusatz und bei höherem p_H-Wert wird etwa der gleiche Kurvenverlauf wie bei Zn (Kurve 2) erhalten.

In Abb. 6 sind die *Spektren* von $CdOx_2$ ohne Zusatz (Kurve 1) und bei Anwesenheit von Methanol (Kurve 3) und Butylamin (Kurve 2) dargestellt. Im Gegensatz zum Zink wird bei Methanolzusatz eine Extinktionszunahme, bei Butylaminzusatz eine Abnahme beobachtet. Genau wie bei Zn tritt aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methanol und Butylamin in gleichen Volumenverhältnissen ein neues Spektrum (Kurve 4) mit einer höheren molaren Extinktion auf, als sie bei den Einzelkomponenten beobachtet wird, so daß auch hier auf eine Verbindung $CdOx_2 \cdot CH_3OH \cdot C_4H_9NH_2$ geschlossen werden kann.

Tabelle 3. *Analysen der Cadmiumoxinatkoordinationsverbindungen*

Ligand	Cd %	Oxin %	H_2O %	Amin %	Methanol %	Molverhältnis Cd : Ox : H_2O; Am : CH_3OH
Butylamin; theor.:	22,8	58,7	3,6	14,9	—	
gefunden:	25,0	60,3	1,6	13,1	—	1 : 1,88 : 0,41 : 0,81 —
	24,5	58,6	3,8	13,1	—	1 : 1,87 : 0,98 : 0,82 —
Methanol; theor.:	24,1	61,9	—	—	14,0	
gefunden:	25,1	58,0	—	—	16,9	1 : 1,81 : — — 2,32
	23,4	58,0	—	—	17,6	1 : 1,94 : — — 2,58

Die Ermittlung der *stöchiometrischen Zusammensetzung* des bei Gegenwart von Butylamin extrahierten Cadmiumoxinates nach Job[10,23] ergab das Verhältnis Cd : Ox = 1 : 2 (vgl. Abb. 4). Ohne Zusatz war die Jobsche Kurve schlecht reproduzierbar, so daß zwischen den Verhältnissen Cd : Ox = 1 : 2 und 1 : 3 nicht sicher unterschieden werden konnte. Wegen der geringen Spektrenverschiebung auf Zusatz von Butylamin (Abb. 6) konnte der Amingehalt der gelösten Verbindung mit der Jobschen Methode nicht ermittelt werden. Präparative Versuche führten, wenn auch weniger gut, zu den analogen Verbindungen wie beim Zinkoxinat (vgl. Tab. 3).

3. Quecksilberoxinate

Sehr vielseitige, aber durchaus nicht einheitliche Angaben liegen über die Reaktion des Quecksilbers mit Oxin vor[1,4,17,18,24]. Lediglich Thilo u. Demant[19] finden einen Komplex der normalen Zusammensetzung $HgOx_2 \cdot 2H_2O$, der allerdings etwas überschüssiges Oxin enthalten soll.

Nach diesen Angaben erschien es sehr zweifelhaft, ob überhaupt ein definiertes Quecksilberoxinat ausgeschüttelt werden kann. Morrison[16] führt in seiner Zusammenstellung der extrahierbaren Metalloxinate das Hg nicht auf.

a) Quecksilber(II)-oxinate

Hg^{II}-oxinat ähnelt in seiner Empfindlichkeit gegen Wasser etwa dem $ZnOx_2$, ist also in dieser Hinsicht stabiler als $CdOx_2$. Beim Ausschütteln von 10^{-4} m Hg^{II}-nitratlösungen mit 10^{-3} m Oxinchloroformlösungen traten kaum Fällungen an der Phasengrenzfläche auf, jedoch blieb die

Extinktion der gelben Oxinatlösungen nur etwa 15 min konstant und nahm dann ab unter Bildung einer Trübung. Durch Zusatz von 4 Vol-% Methanol konnten jedoch Lösungen erhalten werden, die etwa 1 Std stabil blieben. — Außerordentlich empfindlich ist die Hg^{II}-Extraktion gegen Spuren HCl, das bei gealterten, alkoholfreien Chloroformlösungen infolge Zersetzung des Chloroforms auftritt. Kleine Mengen HCl bewirken eine Verschiebung des Oxinatspektrums zum Kurzwelligen bei gleichzeitiger Abnahme der molaren Extinktion (Farbänderung der Lösung

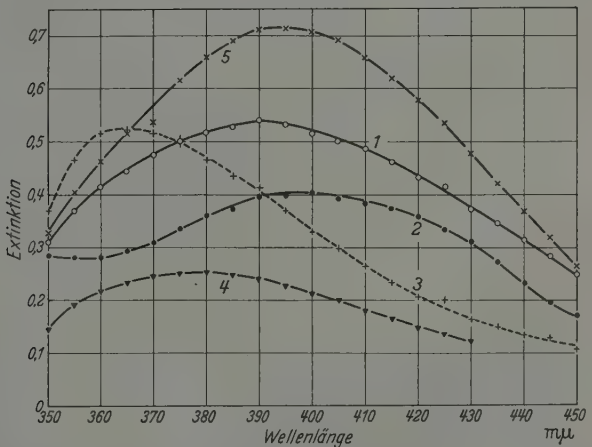

Abb. 7. Spektren von 10^{-4}m Quecksilberoxinatlösungen (1 cm-Küvetten). *1* o——o $HgOx_2$ in Chloroform; *2* •——• wie *1*, Lösung enthält 5 Vol-% Butylamin; *3* +---+ wie *1*, Lösung enthält 4 Vol-% Methanol; *4* ▼——▼ wie *1*, Lösung ist $2 \cdot 10^{-4}$m an HCl; *5* ×——× Hg_2Ox_2 in Chloroform

von Leuchtendgelb nach Grün; vgl. Abb. 7, Kurve 1 und 4). Außerdem sinkt die extrahierte Hg^{II}-Menge von etwa 95 auf etwa 65%. Offenbar wird ein Chlorooxinatoquecksilberkomplex gebildet, über dessen Zusammensetzung jedoch keine Angaben gemacht werden können. Bei höherem HCl-Gehalt (mehr als 2 HCl je 1 Hg) bleibt das Hg^{II} fast quantitativ in der wäßrigen Phase. Durch Anwesenheit von 1% Butylamin in der wäßrigen Phase wird die hemmende Wirkung von HCl wieder aufgehoben. Unter diesen Umständen ist Hg^{II}-oxinat quantitativ extrahierbar.

Die *Spektren* von $HgOx_2$ ohne (Kurve 1) und mit Zusätzen von Methanol (Kurve 3), Butylamin (Kurve 2) und kleinen Mengen HCl (Kurve 4) sind in Abb. 7 dargestellt. Wie beim Cd erfolgt auf Butylaminzusatz eine Verschiebung des Spektrums zum Langwelligen und Abnahme des Extinktionskoeffizienten. Die starke Verschiebung des Absorptionsmaximums zum Kurzwelligen bei Gegenwart von Methanol hat bei Zn und Cd keine Parallele.

Die *p_H-Verteilungskurven* sind in Abb. 8 dargestellt. Die Verteilung beginnt oberhalb p_H 4 (Kurve 1). Die maximale Extraktion (90—100%) liegt zwischen p_H 7,5 und 11,5.

KNa-Tartrat (0,1 n) in der wäßrigen Phase ruft eine Minderung der Extinktionswerte hervor, wenn die Oxinlösung frisch hergestellt worden ist (Abb. 8, Kurve 2, vgl. auch Abb. 2, Kurve 5) nicht dagegen mit einer älteren Oxinlösung (älter als 1 Tag). Dieser Einfluß ist nicht auf einen HCl-Gehalt des Chloroforms zurückzuführen. Die Ursache ist völlig ungeklärt. Der gleiche Effekt, wenn auch nicht so ausgeprägt, tritt auf bei Gegenwart von 0,1 n Na-Acetat in der wäßrigen Phase.

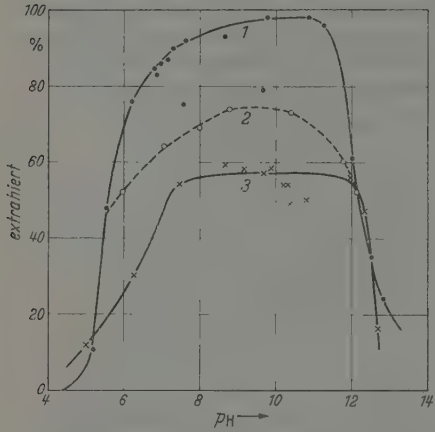

Abb. 8. Abhängigkeit der Verteilung der Quecksilberoxinate vom p_H-Wert (10^{-4}m Hg, 10^{-3}m Oxin). *1* • —• aus $Hg(NO_3)_2$-Lösung mit gealterter Oxinlösung; *2* o---o wie *1*, mit frischer Oxinlösung; *3* × - — × aus $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung

Auch andere Komplexbildner in der wäßrigen Phase verhindern die Extraktion oder geben mehr oder weniger starke Störungen, so KCN, Komplexon, NaF, NH_3. Auch Trocknen der Lösung mit Na_2SO_4 kann zu Minderwerten führen, weil das Hg^{II}-oxinat langsam vom Bodenkörper adsorbiert wird.

Bei der Aufnahme Jobscher Kurven (Abb. 9), ohne (Kurve 1) und mit Butylaminzusatz (Kurve 2) ergaben sich Maxima, die in beiden Fällen eindeutig bei dem Verhältnis Hg : Ox = 1 : 2 liegen, so daß die Zusammensetzung des extrahierbaren gelben $HgII$-oxinates $HgOx_2$ ist. Die Anzahl der gebundenen Aminmoleküle konnte wegen der geringen Spektrenverschiebung nicht ermittelt werden. Hg^{II} schließt sich also, was nach bisherigen Literaturangaben nicht sicher schien, bezüglich seines Verhaltens gegenüber Oxin durchaus an die Reihe Zn, Cd an.

b) Quecksilber(I)-oxinat

Hg^{I}-oxinat ist ebenfalls — wenn auch nicht vollständig — in einem weiten p_H-Bereich mit Oxinchloroformlösung extrahierbar (Abb. 8, Kurve 3, vgl. auch Abb. 2, Kurve 6). Dabei findet — wie bei Fällungsversuchen[2] — eine merkliche Disproportionierung statt, kenntlich an einem grauen Schleier an der Phasengrenzfläche. Mit 4% Methanol stabilisierte Chloroformlösungen blieben nur 20 min haltbar. Das Hg^{I}-oxinat-Methanoladdukt ist — abgesehen von der außerdem erfolgenden Disproportionierung — weniger stabil als das von $HgOx_2$.

Die Ermittlung der Zusammensetzung nach Job ergibt ein Verhältnis Hg:Ox = 1:1 (Abb. 9, Kurve 3). Ammoniak und Amine verhindern die Extraktion von Hg_2Ox_2.

Das Spektrum des Hg^I-oxinates ist in Abb. 7, Kurve 5 dargestellt. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient bei der maximalen Absorption (395 mμ) liegt wesentlich höher als der von $HgOx_2$ (7100 gegen 5400) („molar" bezieht sich auf die Verbindung Hg_2Ox_2).

Obwohl die Extraktion von Hg_2Ox_2 im großen und ganzen besser reproduzierbar ist, als die von $HgOx_2$, weil sich wahrscheinlich nur eine Verbindung bildet, dürfte die analytische Bedeutung der Extraktion gering sein, weil die stets in geringem Maße auftretende Disproportionierung eine gewisse Unsicherheit mit sich bringt.

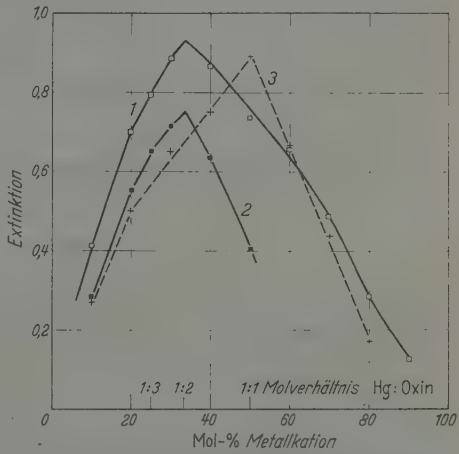

Abb. 9. „Jobsche" Kurven zur Ermittlung der Molverhältnisse der Komponenten in den extrahierten Quecksilberoxinkomplexen. *1* □——□ Hg^{II}:Oxin, p_H 9,8, ohne Zusatz; *2* •——• Hg^{II}:Oxin, p_H 11,2, 2 Vol-% Butylamin; *3* +---+ Hg^I:Oxin, p_H 9,0, ohne Zusatz

Es sei zum Schluß noch darauf hingewiesen, daß es neben dem Hg_2Ox_2 außer dem sehr unbeständigen und lichtempfindlichen Tl^I-Oxinat[14,15] (übrigens ist auch Hg_2Ox_2 im Gegensatz zu $HgOx_2$ in geringem Maße lichtempfindlich!) kein anderes Oxinat eines einwertigen Metalles gibt, das in nennenswertem Umfange extrahierbar wäre.

Diskussion

Die tetraedrisch koordinierten Oxinatokomplexe zweiwertiger Metalle zeigen eine große Tendenz in oktaedrische Komplexe überzugehen, wobei im allgemeinen der Übergang von der Koordinationszahl 4 zur Zahl 6 durch Addition zweier Wassermoleküle erfolgt. Derartige Dioxinatodiaquokomplexe sind in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Wie gezeigt wurde, kann man beim Zink und Cadmium — und wahrscheinlich auch beim Quecksilber(II) — die Wassermoleküle durch polare organische Liganden ganz oder teilweise ersetzen und erhält dann z. T. mit Chloroform extrahierbare Komplexe der Formel $MeOx_2 \cdot 2\,ROH$, $MeOx_2 \cdot H_2O \cdot RNH_2$ bzw. $MeOx_2 \cdot H_2O \cdot R_2NH$ und anscheinend auch $MeOx_2 \cdot ROH \cdot RNH_2$.

die sich zur photometrischen Bestimmung eignen. Das Verhalten des Zink- und Cadmiumoxinates gegenüber Aminen ist damit grundsätzlich verschieden von dem des Magnesium- und Calciumoxinates[21,22] bei denen der Übergang zur oktaedrischen Koordination durch die Addition eines dritten Oxinmoleküls und Bildung von Ionenassoziationskomplexen der Formel $RNH_3[MeOx_3]$ bewirkt wird.

Die hier aufgezeigte Möglichkeit zur photometrischen Bestimmung kleiner Zink- und Cadmiumgehalte ist nicht sehr spezifisch und daher nur für Sonderzwecke zu empfehlen. Wie erste orientierende Versuche gezeigt haben, läßt sich aber die Spezifität erheblich erhöhen, wenn die zur Bildung eines oktaedrischen Komplexes benötigten zwei Liganden als Substituenten des Oxinmoleküls angeboten werden. Unsere Untersuchungen werden in dieser Richtung fortgeführt.

Zusammenfassung

In den Dioxinato-diaquokomplexen des Zinks und Cadmiums der Formel $MeOx_2 \cdot 2\ H_2O$ kann das Wasser durch polare organische Liganden (Alkohole oder primäre und sekundäre Alkylamine) ganz oder teilweise ersetzt werden. Man erhält Verbindungen der allgemeinen Formel $MeOx_2 \cdot 2\,ROH$, $MeOx_2 \cdot H_2O \cdot RNH_2$ bzw. $MeOx_2 \cdot H_2O \cdot R_2NH$ und $MeOx_2 \cdot ROH \cdot RNH_2$, von denen insbesondere die Aminkomplexe in Chloroform gut löslich sind und eine Extraktion und photometrische Bestimmung kleiner Zink- und Cadmiummengen ermöglichen. Quecksilber verhält sich ähnlich; die Ergebnisse sind jedoch schlecht reproduzierbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der chemischen Industrie danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

[1] Berg, R.: Das o-Oxychinolin „Oxin", Stuttgart 1935. — [2] Bock, R., u. F. Umland: Angew. Chem. **67**, 420 (1955); vgl. diese Z. **150**, 281 (1956). — [3] Critchfield, F. E., u. J. B. Johnson: Analyt. Chemistry **28**, 436 (1956); vgl. diese Z. **154**, 293 (1957). — [4] Dede, L., u. W. Hessler: Z. anorg. allg. Chem. **188**, 325 (1930). — [5] Feigl, F., H. W. Zocher u. C. Török in F. Feigl: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, New York 1949, S. 184. — [6] Gentry, C. H. R., u. L. G. Sherrington: Analyst **71**, 432 (1946); vgl. diese Z. **128**, 331 (1948). — [7] Hoffmann, W.: Diss. Hannover 1957. — [8] Hollingshead, R. G. W.: Oxine and its Derivates. London 1954/55. — [9] Iinuma, H.: Res. Rep. Fac. Eng. Gifu Univ. **2**, 74 (1952); vgl. Chem. Abstr. **1955**, 11487. — [10] Job, P.: Ann. Chimica, Sér. 10, **9**, 113 (1928); Sér. 11, **6**, 96 (1936). — [11] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **28**, 1443 (1956); vgl. diese Z. **156**, 205 (1957). — [12] Luke, C. L., u. M. E. Campbell: Analyt. Chemistry **26**, 1778 (1954); vgl. diese Z. **148**, 383 (1955/56). — [13] Merritt jr., L. L.: Analyt. Chemistry **25**, 718 (1953); L. L. Merritt, R. T. Cady u. B. W. Mundy: Acta cryst. **7**, 473 (1954). — [14] Moeller, T., u. A. J. Cohen: Analyt. Chemistry **22**, 686 (1950); vgl. diese Z. **134**, 139 (1951/52). — [15] Moeller, T., u. A. J. Cohen: J. Amer. chem. Soc. **72**, 3546

(1950). — [16] Morrison, G. H.: Analyt. Chemistry **22**, 1388 (1950). — [17] Nagase, Y.: Bunseki to Shiyaku **2**, 163 (1947). — [18] Pirrone, F.: R. C. Atti. Accad. Ital. (VII), **1**, 50 (1939). — [19] Thilo, E., u. B. Demant: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1048 (1939). — [20] Umland, F., u. W. Hoffmann: Angew. Chem. **68**, 704 (1956); **69**, 396 (1957). — [21] Umland, F., u. W. Hoffmann: Anal. chim. Acta **17**, 234 (1957); vgl. diese Z. **162**, 118 (1958). — [22] Umland, F., u. K. U. Meckenstock: diese Z. **165**, 161 (1959). — [23] Werrmann, H. R.: Diplomarbeit. Hannover 1955. — [24] Wiederkehr, F. X., u. E. Hofstetter: Helv. chim. Acta **35**, 468 (1952). — [25] Wohlleben, G.: Angew. Chem. **68**, 752 (1956).

Priv.-Doz. Dr. F. Umland, Inst. f. anorg. Chem. d. Technischen Hochschule, Hannover, Callinstraße 46

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Amine. *Die Löslichkeit und die thermische Stabilität der Tetraphenyloborate von Aminen*[1] untersuchten L. C. Howick und R. T. Pflaum[2]. Die Tetraphenyloborate wurden hergestellt, indem man eine $1 \cdot 10^{-2}$ m Lösung des entsprechenden Amins als Hydrochlorid oder Perchlorat mit einem 5%igen Überschuß einer frisch bereiteten Natriumtetraphenyloboratlösung versetzte. Nach 5 min wurde filtriert und mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Die Derivate wurden aus Aceton-Wasser umkristallisiert. Sie wurden durch Titration in wasserfreiem Aceton mit Perchlorsäurelösung in Eisessig gegen Kristallviolett und absorptiometrisch bei 266 mμ und 274 mμ in 1 cm- oder 5 cm-Quarzküvetten bei 25° C in Acetonitril als Lösungsmittel analysiert. — Die *Löslichkeiten* in Wasser wurden durch Absorptionsmessungen bei 25° C bestimmt. Dazu wurde die Lösung auf 40—50° C erwärmt und unter dauerndem Rühren auf 25° C abgekühlt. Es wurde filtriert und die Absorption gemessen. — Zur Bestimmung der *thermischen Stabilität* wurden Proben von etwa 30 mg in einem Strom von trockener Luft (Fließgeschwindigkeit 400 ml/min) von Zimmertemperatur bis auf 1000° C erhitzt, wobei man die Temperatur um 8—10° C je Minute steigerte. Die Luft wurde zur Trocknung durch eine Säule mit Bariumoxydfüllung (4 × 70 cm) geleitet. Dabei wurden eine thermisch-gravimetrische[3] und eine differentielle thermische Zersetzungskurve aufgenommen. Für die differentielle Analyse benutzten Verff. eine automatische Apparatur, wie sie von A. G. Ostroff, L. Eyring und R. T. Sanderson[4] beschrieben wurde. — Für folgende Amine werden die niedrigsten Zersetzungstemperaturen und die Löslichkeiten (in Klammern; 10^{-4} m) angegeben: Ammonium 130° C (2,88), Methylamin 121° C (36,3), Dimethylamin 96° C (16,3), Trimethylamin 137° C (3,87), Tetramethylammonium 312° C (0,43), Äthylamin 128° C (28,3), Propylamin 115° C (9,03), Butylamin 102° C (11,2), Pyridin 94° C (1,99), 2,2′-Bipyridin 110° C (—). Die Zersetzungstemperaturen nehmen mit steigender Kettenlänge der aliphatisch monosubstituierten Amine ab. Bei mehrfach substituierten Aminen durchlaufen die Zersetzungstemperaturen beim disubstituierten Derivat ein Minimum.

[1] Wendlandt, W. W.: Chemist-Analyst **47**, 6 (1958); vgl. diese Z. **165**, 40 (1959). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 342—347 (1958). State Univ. Iowa City (USA). — [3] Wendlandt, W. W.: Chemist-Analyst **46**, 38 (1957); vgl. diese Z. **161**, 203 (1958). — [4] J. inorg. nuclear Chem., im Druck. Margot Zimmermann

Die Schmelzpunkte der Tetraphenyloborate von Aminen hängen nach einer Untersuchung von W. W. Wendlandt und R. Dunham[1] von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab. Die Versuche wurden ausgeführt, indem man ein Ölbad auf eine Temperatur etwa 10° C unter dem Schmelzpunkt vorerhitzte, die Capillare mit 5—15 mg Probe einsenkte und dann mit wechselnder Geschwindigkeit (2–16° C/min) weitererhitzte. Im Allgemeinen findet man bei raschem Erhitzen höhere Schmelzpunkte als bei langsamem. Die größten Differenzen (bis zu 18° C) werden bei den Tetraphenyloboraten der niederen aliphatischen Amine (Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Diäthyl-, n-Butylamin) beobachtet. Bei dem Benzylaminderivat beträgt der Unterschied im gesamten Bereich der Erhitzungsgeschwindigkeit nur 2° C. Auch bei Guanidin und Chinolin sind die Einflüsse gering (3° C), bei Hexamethylentetramin, Brucin und Coffein betragen sie 6—8° C.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 505—507 (1958). Technological College, Lubbock, Tex. (USA). A. Kurtenacker

Zur Bestimmung von Nitroäthan und Hydroxylamin nebeneinander ist nach P. Veteška und S. Havel[1] die Polarographie bei p_H 6—7 zu empfehlen. Nitroäthan wird an der Quecksilbertropfelektrode im p_H-Bereich 4,5—9 in 2 Stufen nach dem Schema:

$$C_2H_5NO_2 + 3\,H_2O + 4\,e^- = C_2H_5NHOH + 4\,OH^- \quad (I)$$
$$C_2H_5NHOH + H_2O + 2\,e^- = C_2H_5NH_2 + 2\,OH^- \quad (II)$$

reduziert. Die 2. Reduktionsstufe (II) fällt mit der Reduktionsstufe von anwesendem Hydroxylamin zusammen. In einem Gemisch entspricht also die Höhe der 1. Stufe dem vorhandenen $C_2H_5NO_2$, die Höhe der 2. Stufe der Summe von $C_2H_5NO_2 + NH_2OH$. Der NH_2OH-Gehalt ergibt sich dann aus der Differenz der beiden Messungen. In allen Fällen besteht lineare Abhängigkeit zwischen den Stufenhöhen und den Konzentrationen. — Die Messungen erfolgen in Britton-Robinson-Puffer p_H 6,33 mit einem üblichen Polarographen. An Gemischen von $(1–9) \cdot 10^{-4}$ m $C_2H_5NO_2$ und $(9—1) \cdot 10^{-4}$ NH_2OH wird gezeigt, daß das Verfahren im ganzen Mischungsbereich sehr befriedigende Resultate liefert. Die Verff. haben die Methode zum Studium der Kinetik des Nitroäthanzerfalls mit konz. Schwefelsäure benutzt.

[1] Chem. Průmysl **8**, 526—527 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem.-technol. Hochsch. Pardubice (ČSR). A. Kurtenacker

Zum Nachweis von Caprolactam (Isooxim von Cyclohexanon) eignen sich nach Mitteilung von K. Czerepko und H. Sikorska-Tomicka[1] die Reaktionen mit *Jodobismutat*, *Jodomercurat* und *Jod-Jodkaliumlösung*, die eingehend untersucht werden. — *Jodobismutatlösung* (5 g basisches Wismutnitrat + 25 g KJ gelöst in 100 ml 2%iger Schwefelsäure) fällt aus der wäßrigen mit Schwefel- oder Salpetersäure angesäuerten Lösung von Caprolactam einen schweren, flockigen, orange bis rot gefärbten Niederschlag, der in der Kälte nach längerem Stehen, in der Hitze rasch kristallin wird und sich dabei dunkelrot färbt. Die Form der Kriställchen hängt von den Bildungsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Acidität usw.) ab und wechselt von miteinander verwachsenen länglichen Kriställchen bis zu einzelnen wohlausgebildeten 6seitigen Prismen (Abbildungen im Original). Bei Makroausführung können 14 mg Caprolactam in 5 ml Lösung, bei Mikroausführung einige Zehntel µg Caprolactam nachgewiesen werden. — *Jodomercurat* (1,5 g $HgCl_2$ + 5 g KJ in 100 ml Wasser gelöst) fällt aus der mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuerten Caprolactamlösung zunächst ein weißgelbes Öl, das nach einigen Stunden in hellcitronengelbe, sechs- oder viereckige Täfelchen übergeht. Aus alkalischen Lösungen fällt ein gelblicher Niederschlag, der nur schwer kristallin wird. Bei Makroausführung können noch 56 mg Caprolactam in 5 ml Lösung

nachgewiesen werden. — *Jodlösung* (1 g Jod + 2 g KJ in 50 ml Wasser oder 5 g Jod in 100 ml 10%iger KJ-Lösung) scheidet ein braunrotes Öl ab, das beim Schütteln in einige Millimeter lange Kristallnadeln übergeht, die im auffallenden Licht dunkelgrün, im durchfallenden Licht dunkelbraun gefärbt erscheinen. An der Luft zerfließen die Kristalle. Aus saurer Lösung scheidet sich ein braunschwarzes Öl ab, das auch nach langem Stehen nicht kristallisiert. Die Empfindlichkeit der Reaktion nimmt mit steigendem Jodgehalt des Reagenses zu. Unter dem Mikroskop ist die Reaktion weniger empfindlich als die Jodobismutatreaktion. Die Zusammensetzung aller genannten Niederschläge wechselt mit den Fällungsbedingungen. Die Verff. schreiben den Niederschlägen die Formel $(C_6H_{11}ON)_m \cdot nBiJ_3 \cdot pHJ \cdot 2H_2O$. $(C_6H_{11}ON)_m \cdot nHgJ_2 \cdot pHJ \cdot (2H_2O)$ bzw. $(C_6H_{11}ON)_m \cdot J_n$ zu.

[1] Chem. analit. (Warschau) 2, 44–51 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. allg. Chem. Mediz. Akad., Bialystok (Polen). A. KURTENACKER

Analyse von Gemischen der isomeren Xylole und Äthylbenzol. Bei dem von JA. I. LEITMAN und M. S. PEVZNER[1] ausgearbeiteten Verfahren wird zunächst *o-Xylol* durch Fraktionieren abgetrennt, und zwar im Kolonnenapparat mit 33 theoretischen Böden. Die Fraktion, die bis 139,5° C abdestilliert, enthält praktisch kein o-Xylol, das völlig im Rückstand bleibt und etwas m-Xylol als Beimengung enthalten kann. — Zur weiteren Trennung wird die bis 139,5° C abdestillierte Fraktion in 2 Phasen nitriert: 1. bis zum Dinitroxylol mit einem Gemisch von 61—62% Schwefelsäure, 20—25% Salpetersäure, 13—14% Wasser, bei Anwendung von 10% Überschuß an HNO_3. Anfangs wird bei 40° C, zuletzt 1 Std bei 90—95° C nitriert. 2. Das Dinitroprodukt wird bei 60—70° C mit einem Gemisch von 80—81% Schwefelsäure, 13—14% Salpetersäure und 5—6% Wasser mit 65% Überschuß an HNO_3 in Trinitroprodukt verwandelt ($^1/_2$ Std bei 100° C, 2 Std bei 120° C). Das Trinitroprodukt wird in kaltes Wasser eingegossen, filtriert, kalt und heiß gewaschen und bei 60° C getrocknet. Trinitroäthylbenzol extrahiert man durch Waschen (7 mal) mit Alkohol. Im Rückstand bestimmt man das Verhältnis Trinitro-m-xylol und Trinitro-p-xylol aus der Ausbeute und der Erstarrungstemperatur (Schmelzdiagramm). Enthält die Probe über 40% Äthylbenzol, so setzt man eine gewogene Menge reines m-Xylol hinzu (die später abzuziehen ist). Enthält die Probe 85% und mehr Äthylbenzol, so wird der Gehalt an p-Xylol aus der Temperatur des Kristallisationsbeginns ermittelt, das m-Xylol mit dem Nitrationsverfahren, das Äthylbenzol aus der Differenz. Für die Bestimmung des *p-Xylols* setzt man zur Einwaage (3—5 g) soviel p-Xylol hinzu, daß der Kristallisationsbeginn unterhalb —40° C erfolgt; man bestimmt diese Temperatur und erhält die Menge des p-Xylols aus dem Schmelzdiagramm p-Xylol—Äthylbenzol; m-Xylol stört hierbei nicht (gibt dieselbe Depression wie Äthylbenzol). Zur Bestimmung des *m-Xylols* nitriert man bis zur Gewinnung der Trinitroverbindungen wie oben, filtriert, wäscht, trocknet (60° C), schmelzt durch Erhitzen und beobachtet die Erstarrungstemperatur beim langsamen Abkühlen. Aus dem Schmelzdiagramm (Kurve in der Abhandlung) und dem Ausbeutekoeffizienten (1,95) berechnet man den Gehalt an m-Xylol in der Probe. Die relativen Fehler bei Bestimmung geringer Mengen m-Xylol im Äthylbenzol schwanken (in 8 Versuchen) zwischen +4 bis —9%. Parallelbestimmungen nach dem Nitrierungs- und spektrophotometrischen Verfahren ergeben befriedigende Übereinstimmung. Bei hohem Gehalt an Äthylbenzol erhält man ölige Flüssigkeiten, die schlecht kristallisieren, daher die Sondervorschriften für solche Fälle. Die relativen Fehler liegen zwar hoch (bei kleinen Mengen), die absoluten übersteigen (m-Xylol) nicht 1%.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 487—491 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Technolog. Lensovet-Inst., Leningrad. A. v. WILPERT

Ein Verfahren zur coulometrischen Bestimmung von Styrol und Methyloleat nebeneinander wird von F. Čůta und V. Klozar[1] beschrieben. Es beruht darauf, daß Brom in stark essigsaurer Lösung auf Methyloleat etwa 13 mal rascher einwirkt als auf Styrol und Chlor an beide Stoffe so rasch angelagert wird, daß man die Gesamtmenge der beiden Stoffe feststellen kann. Die Anwendungsmöglichkeiten zur Analyse von Gemischen sind allerdings recht beschränkt, da sich bei großem Styrolüberschuß um bis zu 18% zu hohe Resultate für Methyloleat ergeben. Mit sinkendem Styrolgehalt werden die Fehler kleiner, aber erst wenn die Styrolmenge nur ein Neuntel der Methyloleatmenge beträgt, wird das letzte praktisch genau gefunden. Von reinem Oleat werden 98,6% der theoretischen Brommenge aufgenommen. — *Ausführung.* Die Bestimmungen werden in dem Apparat von R. J. Myers und E. H. Swift[2] ausgeführt mit polarometrischer Indikation des Äquivalenzpunktes. Die Generatorkathode taucht in 38%ige Bromwasserstoffsäure oder in 20%ige Salzsäure. Der konstante Generatorstrom beträgt 10 Milliamp. Der Äquivalenzpunkt wird im Allgemeinen graphisch als Schnittpunkt der beiden geraden Äste der Titrationskurve gefunden. Die Bestimmung der Summe von Styrol und Methyloleat mit Chlor erfolgt in einer Lösung, die 1,2 n salzsauer und gleichzeitig 10,5 n essigsauer ist. Die Resultate zeigen eine mittlere Streuung von $\pm 0{,}24\%$ und eine maximale Abweichung vom Sollwert von $\pm 1\%$. Für die Bestimmungen mit Brom eignen sich 0,5 n bis 1 n bromwasserstoffsaure Lösungen, die bei Styrol gleichzeitig 9 n bis 12 n essigsauer, bei Methyloleat 10,5 n bis 14,0 n essigsauer sein sollen. In Gemischen von Methyloleat und Styrol sind beide Äquivalenzpunkte nur in den Lösungskonzentrationen 0,5 n HBr und 15 n bis 16 n Essigsäure zu erkennen.

[1] Chem. Listy **52**, 1899—1902 (1958) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochsch., Prag, u. Forsch.-Inst. f. Fette u. Öle, Ústí n. L. (Außig/Elbe) (ČSR). — [2] J. Amer. chem. Soc. **70**, 1047 (1948). H. Kurtenacker

Mit der spektralphotometrischen Bestimmung des komplexbildenden Agens in polynitroaromatischen Molekularverbindungen befassen sich L. H. Klemm, J. W. Sprague, H. Ziffer und B. I. Macgowan[1]. Es wird vergleichsweise die Absorption der Molekularverbindung und der reinen polynitroaromatischen Verbindung, wie *Pikrinsäure* (TNP), *2,4,7-Trinitrofluorenon* (TNF) und *1,3,5-Trinitrobenzol* (TNB), in Intervallen von 5 mμ gemessen. Aus dem Verhältnis der zusammengehörigen Absorptionswerte wird an Hand einer Eichkurve der Prozentgehalt an komplexbildendem Agens ermittelt. Der absolute Fehler der Bestimmung liegt zwischen $+2{,}1\%$ und $-1{,}0\%$. — *Arbeitsweise.* Von der zu bestimmenden Probe sowie von dem komplexbildenden Agens werden 10^{-3} bis 10^{-5} m Lösungen in Eisessig hergestellt und deren Absorption in Abständen von 5 mμ gemessen. Für TNB- und TNP-Derivate wird der Bereich von 330—370 mμ, für TNF-Verbindungen der Bereich von 360—400 mμ gewählt. Über diesen Bereich bestimmt man das Verhältnis der Absorption vom komplexbildendem Agens zu der der Molekularverbindung. Der Prozentgehalt an komplexbildendem Agens berechnet sich nach der Formel: $\text{Prozent } x = 100 \cdot \frac{\text{Absorption (Probe)}}{\text{Absorption (Agens)}} \cdot \frac{\text{C(Agens)}}{\text{C(Probe)}}$.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 369—371 (1958). Univ. Eugene, Ore. (USA). G. Kainz

Polarographische Untersuchungen an N-Nitrosodimethylanilin(I) führen V. N. Dmitrieva und V. D. Bezuglyj[1] durch. I gibt je eine polarographische Stufe in saurer und alkalischer Lösung. In ungepufferten sauren Lösungen treten beide Stufen gleichzeitig auf, wobei die Summe der beiden Stufenhöhen gleich der Stufenhöhe ist, die man in gepufferter saurer bzw. alkalischer Lösung erhält. Aus

den gemessenen Diffusionsströmen wird berechnet, daß die Reaktion an der Tropfelektrode einem Umsatz von 4 Elektronen je Molekül entspricht. Dies läßt sich durch coulometrische Messungen bestätigen. Durch polarographische Messungen ist eine Kontrolle des Reaktionsablaufes während der Herstellung von I möglich.

[1] Ž. obšč. Chim. 28, 2021—2028 (1958) [Russisch]. H. WUNDERLICH

Die chromatographische Trennung einiger aromatischer Mono- und Dicarbonsäuren war Gegenstand einer Untersuchung von J. FRANC[1]. Der Verf. fand, daß eine bessere Trennung erreicht werden kann, wenn man die Säuren vorher nitriert. Isophthalsäure läßt sich chromatographisch neben Terephthalsäure bestimmen. Die Standardabweichung beträgt 2,9%. Phthalsäure stört hierbei, da die entstehende Nitrophthalsäure einen ähnlichen R_f-Wert aufweist. — *Arbeitsweise. Direkte Chromatographie der Benzolmono- und Dicarbonsäuren.* 50 µg Probe werden in Pyridin zu einer 1%igen Lösung gelöst und auf Whatman Nr. 4 absteigend chromatographiert. Als Lösungsmittelgemisch wird entweder n-Butanol-Äthanol-Pyridin-Wasser (3:1:1:1) oder n-Butanol-Pyridin-Wasser (3:1:1) verwendet. Der Nachweis erfolgt durch Besprühen mit einer 1%igen Lösung von 2,6-Dichlorphenolindophenollösung, wobei rosafarbene Flecken auf blauem Grund erscheinen. — *Chromatographie der nitrierten Säuren.* Etwa 0,07—0,1 g der Probe wird mit 2 ml eines Gemisches aus konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (2:1) versetzt und 15 min auf 80° C erhitzt. Unter Kühlung werden 5 ml Wasser und 3 ml Pyridin zugegeben. Zur Chromatographie ($4^1/_2$ Std, Strecke etwa 25 cm) werden 5 µl aufgetragen. Es wurden 2 Lösungsmittelsysteme verwendet, nämlich n-Butanol-Pyridin-Wasser (5:3:3) und Isoamylalkohol-Äthanol-Pyridin-Wasser (1:1:1:1). Zum Nachweis werden die Nitrogruppen mit Zinn(II)-chlorid reduziert und das Chromatogramm dann mit EHRLICHS Reagens behandelt. — *Quantitative Bestimmung von Isophthalsäure-Terephthalsäuregemischen.* Da Phthalsäure stört, prüft man vorerst auf Phthalsäure. Hierzu chromatographiert man die Probe vor der Nitrierung mit n-Butanol-Pyridin-Wasser (5:3:3) und prüft auf Anwesenheit von Phthalsäure. Hierauf wird die Probe, die Isophthalsäure und Terephthalsäure enthält, nitriert. Man trägt 5 µl davon auf Whatman Nr. 4 auf und chromatographiert. Zum Vergleich läßt man einige synthetische Nitrosäuren mitlaufen. Der Nachweis wird wie oben beschrieben durchgeführt. Aus dem Chromatogramm werden Streifen, von denen jeder einen Nitroterephthalsäure- und einen Nitroisophthalsäurefleck enthält, ausgeschnitten, mit einer 10%igen Lösung von Paraffin in Cyclohexan überzogen und nach Verflüchtigung des Lösungsmittels photometriert. Die Vergleichsproben werden ebenfalls mitphotometriert und sodann an Hand einer Eichkurve ausgewertet. — *Zur Bestimmung von Dimethylisophthalat in Anwesenheit von Dimethylterephthalat* wird 1 g Probe unter Rückfluß mit 25 ml Salzsäure (1:1) 1 Std erhitzt. Die ausgefällte Terephthalsäure (unter Umständen Isophthalsäure) wird abfiltriert und wie oben für die Säuren beschrieben weiterverfahren.

[1] Chem. Listy **51**, 2041 (1957); Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 655—662 (1958). Forschungsinst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). G. KAINZ

Mit dem Nachweis von Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyronen befaßt sich R. NEU[1]. Diese geben mit Diarylborsäuren in Anwesenheit von N- und S-Verbindungen, wie Dimethylsulfoxyd oder Dibenzylsulfid, Produkte, die im UV-Licht stark fluorescieren. Es zeigen sich Unterschiede in der Fluorescenz, die mitunter als Hinweis auf die Konstitution dienen können. So geben *Quercetin*, sein Methyläther und seine 3-Glucoside eine rotorange Fluorescenz. *Luteolin* fluoresciert gelborange. *Vitexin* gibt eine Rotfärbung.

[1] Naturwissenschaften **45**, 311—312 (1958). Fa. Dr. Willmar Schwabe, Karlsruhe. G. KAINZ

Über die polarographische Bestimmung einiger 2-Äthylanthrachinonderivate berichten L. M. Štifman, S. V. Sjavcillo und L. G. Kurjakova[1]. 2-Äthylanthron(I) und 2-Äthyl-10-oxanthron(II) lassen sich polarographisch bestimmen, wenn in einer 0,6 m Lösung von Tetraäthylammoniumbromid in einem geeigneten Lösungsmittelgemisch gearbeitet wird (61 Vol-% Methanol, 35 Vol-% Wasser und 4 Vol-% Benzol). Der scheinbare p_H-Wert der Meßlösung liegt zwischen 7,0 und 7,5. Die Halbstufenpotentiale liegen bei $-1{,}4$ (I) und $-1{,}3$ Volt (II). Die Stufenhöhen sind in 0,001—0,01 m Lösungen proportional den Konzentrationen.

[1] Ž. obšč. Chim. **28**, 2028—2030 (1958) [Russisch]. H. Wunderlich

Methylenblau und Indigocarmin werden von M. Munemori[1] mit coulometrisch bei konstantem Strom erzeugtem Dithionit aus Hydrogensulfitlösung titriert. — *Vorschrift.* 10 ml 0,05 m Lösung von Natriummetabisulfit (0,5 g/100 ml), 20 ml Acetatpufferlösung vom p_H-Wert 4,0 und 20 ml Wasser werden in der Meßzelle nach Abb. 1 mit Stickstoff durchgemischt und gleichzeitig von Sauerstoff befreit. Mit der Zelle im Photometer (es wird bei 610 mμ gemessen) wird mit einer geringen Methylenblauzugabe vortitriert, dann nach Zugabe der Probe Dithionit zur Analyse entwickelt (Quecksilberkathode von 7 cm² Oberfläche, gegen Zinkanode in 1 m Zinksulfatlösung, durch semipermeable Membran getrennt) und wiederum bis zum gleichen Absorptionswert titriert, und zwar bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt mit nur kurzen Stromstößen (3—5 sec bei 3 Milliamp.). Nur bei Ablesen der Absorption wird der Stickstoffstrom gesperrt. 2—6 mg/50 ml werden mit einem Durchschnittsfehler von 0,5% bestimmt.

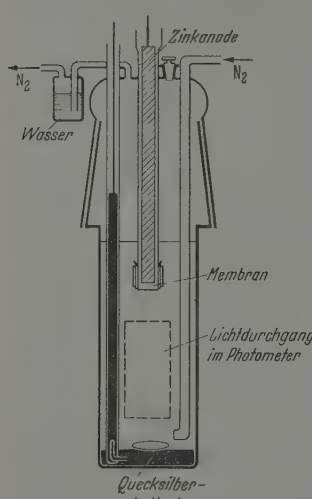

Abb. 1. Coulometrierzelle nach Munemori

[1] Talanta (London) **1**, 110—116 (1958). Univ. Osaka Prefecture, Mozuhigashinocho, Sakai (Japan). K. Cruse

Bestimmung von Cyclohexanon in Gegenwart anderer Ketone. Nach A. S. Maslennikov[1] eignet sich zu dieser Bestimmung der Disazofarbstoff, den diazotierte H-Säure (1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure) mit Cyclohexanon bildet. Die Lösung des Farbstoffs befolgt das Lambert-Beersche Gesetz. Das Absorptionsmaximum liegt bei 550 mμ (mol. Extinktionskoeffizient 15700). Andere Ketone geben unter den Versuchsbedingungen nur eine schwache Farbreaktion. Die Bestimmung des Cyclohexanons kann colorimetrisch (durch visuellen Farbvergleich) oder genauer durch colorimetrische Titration erfolgen. — *1. Colorimetrische Bestimmung.* Zu 1 ml der wäßrigen Cyclohexanonlösung (die bis zu 5fachen Überschuß an anderen Ketonen enthalten kann) setzt man je 0,2 ml 0,25%ige Lösung des Mononatriumsalzes der H-Säure (in 0,1 n Schwefelsäure), 1%ige $NaNO_2$-Lösung, 5%ige Natriummetabisulfitlösung und 10%ige NaOH-Lösung hinzu, jedesmal umrührend. Nach 5 min füllt man genau auf 10 ml auf und vergleicht die Farbe mit der von gleichartig behandelten Standardlösungen. — *2. Colorimetrische Titration.* Bei Gegenwart größerer Mengen anderer Ketone (bis 30fach)

werden zu 2 ml der Prüflösung (enthaltend nicht über 1 mg Gesamtketone) 1 ml 1%iger H-Säurelösung (in 0,2 n Schwefelsäure) und 0,2 ml 5%iger $NaNO_2$-Lösung unter Rühren zugegeben; danach wird 1 ml einer alkalischen Lösung zugefügt, die 20%ige Lösungen von Na_2SO_3 und NaOH im Volumverhältnis 1:1 enthält. Cyclohexanon färbt kirschrot, die anderen Ketone färben gelb bis gelbbraun. Nach 10 min setzt man 0,5 ml 50%ige Schwefelsäure zu, filtriert den ausgefallenen Farbstoff ab, wäscht 2mal mit Alkohol und löst mit 10 ml Wasser vom Filter. Eine Vergleichsprobe mit 2 ml Wasser wird gleichartig behandelt und dann mit wäßriger Standardlösung des Azofarbstoffes titriert, bis die Färbungen beider Lösungen gleich sind. Die Menge Cyclohexanon wird aus dem Verhältnis 7,734 μg Azofarbstoff = 1 μg Cyclohexanon berechnet. Gegenwart anderer Ketone (Acetophenon, Aceton, Methyläthylketon, Pentanon-2 und Methylisobutylketon) stört nicht, soweit sie in bis 30fachem Überschuß vorliegen. Die Fehler sind nicht größer als 10% bei der Bestimmung von 10—30 μg Cyclohexanon.

[1] Ž. prikl. Chim. **31**, 1277—1280 (1958) [Russisch]. Labor für prophylakt. Desinfektion bei der Sanitär-epidem. Station, Gorkij. A. v. Wilpert

Reaktionen von 2-Nitroindandion-1,3 mit Indolen und Carbazol haben G. Ja. Vanag und M. A. Mackanova[1] im Anschluß an eine frühere Mitteilung[2] untersucht, in welcher sie nachgewiesen hatten, daß *Pyrrol* und *N-Methylpyrrol* mit 2-Nitroindandion-1,3 sehr empfindliche Rotfärbungen geben, die beim Erwärmen noch mehr hervortreten und die Stoffe bei sehr starken Verdünnungen (1:3 bis 10 Mill.) erkennen lassen. Die vorliegenden Versuche beziehen sich auf *Indol, Methylindole, Dimethyl-* und *Diphenylindol.* Die Orange- bzw. Rotfärbungen mit Nitroindandion treten in alkoholischer, essigsaurer (Eisessig) und wäßriger Lösung mit verschiedener Empfindlichkeit auf, am stärksten bei 7-Methylindol (1:500000, beim Erwärmen 1:5 Mill.). Gelegentlich ist die Anfangsfärbung grünviolett und wird erst beim Erwärmen rot. *Carbazol* gibt nur beim Erhitzen (in Alkohol) eine orange Färbung (1:20000). Rohöl gibt Rotfärbung, auch nach Schütteln mit Alkohol oder Eisessig.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 485—486 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lett. Univ. u. Medizin. Inst., Riga. — [2] Vanag, G., u. M. Mackanova: Izv. Akad. Nauk, LatvSSR., **87**, Nr. 10, 143 (1954). A. v. Wilpert

Benztriazole lassen sich nach C. Hennart und E. Merlin[1] in Dimethylformamid durch Titration mit Kaliummethylat im Methanol-Benzol-Gemisch sowohl *pontentiometrisch* als auch mit *Azoviolett (p-Nitrobenzol-azoresorcin) als Indicator* bestimmen. Das Dimethylformamid muß sorgfältig neutralisiert sein, bevor die Probe gelöst wird (10^{-3} Mol in 25 ml). Titriert wird mit einer Lösung von 4 g Kalium in 100 ml wasserfreiem Methanol und 250 ml wasserfreiem Benzol, die unter Kühlung hergestellt und mit Benzol auf 1 l aufgefüllt wird (0,1 n an Kalium). Der Indicator wird in 0,2%iger Lösung im Methanol-Benzol-Gemisch (1:3) verwendet.

[1] Chim. analytique **40**, 87—88 (1958). Orgasynthese, Vitry/Seine. K. Cruse

Über den Nachweis und die Bestimmung von Pyridin und seinen Derivaten mit Cyanid und Chloramin T berichtet W. Nielsch[1]. Verf. empfiehlt zur quantitativen Bestimmung von *Isonicotinsäurehydrazid* (INH) folgende *Arbeitsvorschriften:* Man gibt zu 1 ml der wäßrigen Probelösung mit nicht mehr als 200 μg INH 2 ml Aceton, 2 ml Kaliumcyanidlösung (13 g KCN in Wasser gelöst und auf 100 ml verdünnt) und 5 ml Chloramin T-Lösung (28,1 g Chloramin T mit 3 H_2O in Wasser gelöst und auf 250 ml verdünnt). Dabei ist die angegebene Reihenfolge in der Reagenszugabe unbedingt einzuhalten. Die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung

wird im Photometer (Elko II, Filter S 53 E) unter Verwendung von 1 cm-Küvetten gemessen. Vergleichslösung ist Wasser. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im angegebenen Konzentrationsbereich folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. — Nach dem beschriebenen Verfahren kann INH auch in Plasma- bzw. Urinproben bestimmt werden (die Proben brauchen vorher nicht enteiweißt zu werden; es ist lediglich erforderlich, die erhaltenen Farbsalzlösungen vor der Extinktionsmessung über Glasfritten oder Kolloidfilter zu filtrieren). Die Farbreaktion ist jedoch nicht spezifisch für INH. Von seinen zahlreichen, therapeutisch verwendeten Derivaten wird bei der Umsetzung mit Cyanid und Chloramin T die gleiche Farbreaktion gezeigt. Auch seine Hydrazone, Hydrazine und N-Isonicotinoylglycin liefern rote Färbungen, so daß bei der Analyse von *Plasma-, Urin-* und anderen *biologischen Proben* lediglich die Summe von INH und seinen Stoffwechselprodukten ermittelt wird. Da nicht alle hierbei angefärbten INH-Derivate tuberkulostatisch wirksam sind, ist für medizinische und biochemische Aufgabenstellungen eine weitere Differenzierung erforderlich. Möglichkeiten zur Differenzierung zwischen *N-Isonicotinoyl-N'-(N''-acetylglucosamin)-hydrazon (INHASAN)* und seinen Metaboliten werden in der Originalarbeit ausführlich diskutiert. Abschließend wird noch über das Verhalten zahlreicher anderer Pyridinderivate bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid und Chloramin T berichtet[2].

[1] Chemiker-Ztg. **82**, 494—499 (1958). Joh. A. Benckiser GmbH, Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — [2] Siehe auch W. Nielsch, Chem. Ztg. **82**, 137, 329 (1958); vgl. diese Z. **166**, 386 (1959) sowie das folgende Referat. K. Machner

W. Nielsch[1] behandelt im Anschluß an seine frühere Mitteilung[2] *den Nachweis und die Bestimmung des Isonicotinsäurehydrazids (INH), seiner Metaboliten und Derivate nach Überführung in Isonicotinsäure.* Isonicotinsäure liefert nach Umsetzung mit *Kaliumcyanid, Chloramin T und Barbitursäure* einen Farbstoff, dessen Farbintensität bei 600 bzw. 615 mμ photometrisch gemessen wird[2]. Es können Mengen von 0,1 μg Isonicotinsäure an aufwärts quantitativ bestimmt werden. Nach dem gleichen Verfahren können *Isonicotinamid* und *Isonicotinoylglycin* (Extinktionsmaximum bei 616 mμ) bestimmt werden. Verf. untersucht die Bedingungen, unter denen sich INH, INH-Metaboliten und INH-Derivate durch alkalische Hydrolyse quantitativ in Isonicotinsäure überführen lassen. Ferner werden Arbeitsvorschriften für die Summenbestimmung von INH und seinen Metaboliten in Blut und Urin mitgeteilt. Papierchromatographisch getrennte INH-Metaboliten oder Derivate lassen sich quantitativ aus Papier herauslösen bzw. hydrolysieren und können bereits in Mengen von 0,1 μg bestimmt werden. INH läßt sich quantitativ aus Serum bzw. Urin mittels eines zweistufigen Benzoesäure-Chloroform-Ausschüttelverfahrens extrahieren, wobei auch ein Teil der INH-Metaboliten teilweise mitausgeschüttelt werden. Doch gelingt es, durch eine Kombination dieses Ausschüttelverfahrens mit der *1,2-Naphthochinon-4-sulfonat-Anfärbemethode* im *Serum und Urin* das freie INH annähernd quantitativ zu bestimmen. Die Leerwerte, die beim 1,2-Naphthochinon-4-sulfonatverfahren auftreten, werden kompensiert, indem die ausgeschüttelte organische Phase geteilt und in der einen Hälfte die freie NH_2-Gruppe des INH durch Reaktion mit Essigsäureanhydrid gebunden wird und keine Farbreaktion mehr liefert, während die Leerwertsubstanzen hierbei unverändert bleiben. Zuletzt wird gezeigt, daß das anderweitig vorgeschlagene Reagens *Natriumpentacyanoaminoferrat* mit allen INH-Metaboliten und mit INH-Derivaten Farbreaktionen gibt, wobei die Intensität der Färbungen etwa dem Isonicotinsäuregehalt dieser Verbindungen äquivalent ist.

[1] Chemiker-Ztg. **82**, 329—341 (1958). Benckiser GmbH, Chem. Fabrik, Ludwigshafen/Rh. — [2] Vgl. das vorstehende Referat. R. Fresenius

Mit der Titration von organischen Basen in Chlorbenzol als Lösungsmittel und Perchlorsäure in Eisessig als Titrant befassen sich M. PERNAROWSKI und D. W. BLACKBURN[1]. *Zur potentiometrischen Endpunktsanzeige* empfehlen die Verff. eine Glaselektrode in Verbindung mit einer Kalomelelektrode. Ein optimaler Potentialsprung am Äquivalenzpunkt erfolgt dann, wenn etwa 20 Teile Titrant auf 100 Teile Lösung kommen. Zugabe von Eisessig zu Chlorbenzol vermindert den Potentialsprung beträchtlich, so daß man über einen 20%igen Zusatz von Eisessig zu Chlorbenzol nicht hinausgehen soll. Bei Basen, deren pk_B-Wert in wäßriger Lösung größer als 10 ist, ist der Potentialsprung bereits sehr gering. Ihre Erfassung ist nur durch sehr exakte Millivolt-Messungen möglich, falls man nicht andere Lösungsmittel vorzieht. Salze organischer Basen mit Schwefelsäure geben in Chlorbenzol zu hohe Werte; bei 20%igem Zusatz von Eisessig zu Chlorbenzol werden jedoch richtige Resultate erhalten. *Zur optischen Indikation* des Endpunktes eignet sich Bromphenolblau am besten. Neutralrot, Brillantgrün und Methylrot eignen sich nicht so gut. Die Anfangsfarbe von Bromphenolblau hängt von der Stärke der Base ab: diese ist bei *Ephedrin* und *Atropin* purpur, bei *Strychnin* rosarot, bei *Amidopyrin, Benzocain* und *Coffein* schwach gelb. In saurer Lösung ist der Indicator farblos. Fällt das entstehende Baseperchlorat bei der Titration aus, so verschlechtert dies die Erkennbarkeit des Farbumschlages. — *Arbeitsweise. Titration in Chlorbenzol.* 1 mval der organischen Base wird mit Chlorbenzol (24 Std über Calciumchlorid getrocknet) in einen 100 ml-Meßkolben gespült und aufgefüllt. Ein aliquoter Teil von 25,0 ml wird mit der etwa 0,05 n Perchlorsäurelösung[2] titriert. — *Titration in Chlorbenzol + 20% Eisessig.* 1 mval der organischen Base wird in 20,0 ml Eisessig gelöst und mit Chlorbenzol auf 100,0 ml aufgefüllt. Zur Titration wird ein aliquoter Teil von 50,0 ml entnommen.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., **47**, 585—589 (1958). Purdue Univ., West Lafayette, Ind. (USA). — [2] SEAMAN, W., u. E. ALLEN: Analyt. Chemistry **23**, 592 (1951); vgl. diese Z. **137**, 246 (1952/53). G. KAINZ

Shikimisäure, die bei der Biosynthese aromatischer Aminosäuren eine gewisse Rolle spielt, wird nach M. K. GAITONDE und M. W. GORDON[1] durch die *Oxydation mit Metaperjodsäure* nachgewiesen. Im Papierchromatogramm, das mit Essigsäure-Äthylacetat-Wasser (10 : 30 : 30) oder mit Essigsäure-n-Butanol-Wasser (10 : 40 : 50) entwickelt wird, kann man 20 µg Shikimisäure im UV-Licht erkennen oder man besprüht nach dem Trocknen mit 0,1%iger Perjodsäure und dann mit Benzidinreagens B nach J. A. CIFONELLI und F. SMITH[2], wobei noch 5 µg Shikimisäure erkennbar sind. Auf blauem Grund erscheint sie dann als weißer Fleck. Ebenso reagieren: Chinasäure, Gallussäure, Cystein, Methionin, Ascorbinsäure, Glyoxal, Inosit, Cytidin, Adenosintriphosphat, Triphosphopyridinnucleotid und Diphosphopyridinnucleorid. — *Zur quantitativen Bestimmung der Shikimisäure* gibt man zu 3 ml der Untersuchungslösung mit 2—10 µg Shikimisäure 0,5 ml 1%ige Metaperjodsäure. Nach 3 Std wird mit 0,5 ml 1 n Natronlauge alkalisiert und sofort zur Stabilisierung der Färbung mit 0,3 ml 0,1 m Glycinlösung versetzt. Bei 380 mµ wird die Extinktion innerhalb von 10 min gemessen. — Das angegebene Verfahren kann ebenso zur Bestimmung der Chinasäure benutzt werden. — Bei Anwendung der Methode auf organische Gewebe wird festgestellt, daß eine direkte Bestimmung nicht möglich ist, sondern vielmehr die Gewebsextrakte erst eine papierchromatographische Auftrennung erfahren müssen. Erst die so herausgelöste Shikimisäure kann quantitativ bestimmt werden. Bei Leber- und Muskelgeweben ist das Verfahren nicht brauchbar.

[1] J. biol. Chemistry **230**, 1043—1050 (1958). Inst. Living, Hartford, Connect. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1132 (1954); vgl. diese Z. **147**, 222 (1955).

B. ROSSMANN

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Zur Bestimmung der schwefligen Säure in Lebensmitteln empfehlen J. F. Reith und J. J. L. Willems[1] auf Grund umfangreicher Versuche nachstehende *Arbeitsweise.* In den 1 Literkolben *A* (Abb. 1) gibt man 150 ml Wasser und leitet $^1/_4$ Std lang Kohlendioxyd ein. Das Auffanggefäß *D* enthält 10 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd. Ohne Unterbrechung des CO_2-Stromes gibt man durch den Trichter *B* die Probe, spült mit 130 ml Wasser nach, läßt 40 ml 15%ige Salzsäure folgen, stellt die Kühlung *C* an und erhitzt den Kolben 1 Std zum Sieden. Dann öffnet man den Hahn des Trichters *B*, beendet die Erhitzung und stellt den CO_2-Strom sowie die Kühlung ab. Der Inhalt der Vorlage *D* wird darauf mit wenig Wasser in einen 200 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben gespült. Nach $^1/_4$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad läßt man den Kolben abkühlen, gibt 3 Tr. Bromphenolblaulösung (100 mg in 100 ml 20%igem Äthanol) zu und titriert mit 0,1 n Natronlauge bis zum Farbumschlag von Gelb auf Violett. Nun wird diese Lösung 5 min zum Sieden erhitzt und mit einer bestimmten Menge 0,01 m Bariumchloridlösung versetzt. Die Menge ergibt sich aus vorstehender Titration und es sollen nicht mehr als 0,1 mmol $BaCl_2$ im Überschuß vorhanden sein. Nach nochmaligem Aufkochen (1 min) stellt man den Kolben 1 Std lang auf ein siedendes Wasserbad. Nach Abkühlen füllt man auf 100 ml auf. Der Reihe nach werden jetzt zugegeben: 4 ml Ammoniak-Ammoniumchloridpuffer (10 g Magnesiumdikalium-ÄDTA in 200 ml Wasser gelöst + 70 g Ammoniumchlorid + 1800 ml 25%iges Ammoniak), 1 ml 2 n Salzsäure und 7 Tr. Eriochromschwarz-Lösung (0,5 g Eriochromschwarz T + 4,5 g Hydroxylaminhydrochlorid zu 100 ml in 96%igem Äthanol gelöst). Dann wird sofort mit 0,02 m ÄDTA-Lösung (Dinatriumsalz) titriert, bis die Flüssigkeit rein blau geworden ist. Der Gehalt an schwefliger Säure berechnet sich aus der alkalimetrischen Titration zu 3200 a/p mg SO_2/kg bzw. Liter und aus der komplexometrischen Titration zu 640 (b−2c)/p mg SO_2/kg bzw. Liter. Es bedeuten a = ml 0,1 n Natronlauge, b = 0,01 m $BaCl_2$-Lösung, c = 0,02 m ÄDTA-Lösung und p = Gramme oder Milliliter Einwaage.

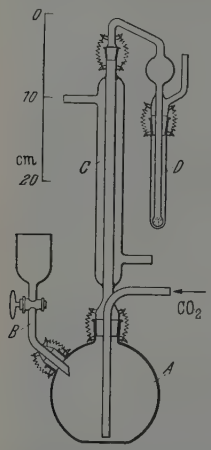

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von SO_2 in Lebensmitteln nach Reith und Willems

Andere flüchtige Säuren, Schwefelwasserstoff, schwefelhaltige Aminosäuren, Senföle, geringere Mengen als 5 mg Cu und 25 mg Acetaldehyd stören die Bestimmung nicht; Senf und frische Zwiebeln täuschen nur eine zu vernachlässigende Menge SO_2 vor. Hühnereiweiß täuscht frisch 22—31 mg/kg, getrocknet 60—76 mg/kg schweflige Säure vor. Bei mit Schwefeldioxyd behandelten Lebensmitteln wird dieses befriedigend wiedergefunden, nur bei Tomatenprodukten, Schokoladenpaste, Trockenpflaumen und Feigen sind zu niedrige Ergebnisse beobachtet worden. In zuckerreichen Lebensmitteln werden nur noch 4—70% des ursprünglichen Gehaltes an schwefliger Säure wiedergefunden.

[1] Z. Lebensmitt.-Unters. u. Forsch. **108**, 270—280 (1958). Univ. Utrecht u. Zentral-Inst. Ernähr.-forsch. TNO, Utrecht (Holland). B. Rossmann

Zur Feststellung der Wasserverteilung in Butter wenden M. E. Schulz und E. Voss[1] drei Methoden an. Zunächst wird der Verdunstungsverlust bestimmt, indem man eine in bestimmter Weise und Größe aus Butter herausgeschnittene Probe im Exsiccator über Silicagel 72 Std bei 15° C aufbewahrt und dabei den Gewichtsverlust ermittelt. Der Verdunstungsverlust wird auf 24 Std und für eine Oberfläche von 100 cm² berechnet. Die mikroskopische Untersuchung der Wasserverteilung wird nach W. Mohr und K. Koenen[2] vorgenommen. Bei der dritten Methode werden die Wassertropfen auf der Schnittfläche von Butter nachgewiesen, indem man eine frisch hergestellte Schnittfläche mit einem Indicatorpapier belegt. An Hand einer Vergleichstafel wird nach Größe und Verteilung der Wasserflecken die Ausarbeitung der Butter beurteilt. Die einzelnen Methoden erfassen verschiedene Faktoren, so daß zur Fehleraufklärung alle drei Methoden herangezogen werden müssen.

[1] Milchwissenschaft **13**, 464—470 (1958). Bundesforsch.-Anstalt Milchwirtsch., Kiel. — [2] Die Butter. S. 564—566, Th. Mann KG., Hildesheim 1958. L. Acker

Der Nachweis der Verwendung von verdorbenem aber regeneriertem Schweineschmalz wird nach R. Grau und A. Mirna[1] durch Aufnahme des UV-Spektrums des Unverseifbaren erbracht. Dazu wird das verseifte Fett einmal mit einem optisch leeren Lösungsmittel ausgeschüttelt und nach Schichtentrennung ohne nachträgliches Auswaschen die UV-Absorption direkt gemessen. Verdorbenes Schmalz zeigt ein deutliches Maximum bei 230 mμ und ein weniger deutliches bei 270 mμ. Durch Behandlung mit Bleicherden können diese nicht beseitigt werden. Außerdem zeigt verdorbenes Schmalz im gesamten Verlauf eine Zunahme der Extinktionswerte. Bei frischem Schmalz, das mit Bleicherden behandelt wurde, zeigen sich gegenüber unbehandelten Proben keine Veränderungen. Nur bei Verwendung künstlich aktivierter Erde, wie z. B. Tonsil AC, ist eine Erhöhung der Extinktion zwischen 220 und 250 mμ zu beobachten. Wenn bei normalen Kennzahlen des Fettes das UV-Spektrum die charakteristischen Maxima zeigt, so ist der Verdacht auf unerlaubte Behandlungsverfahren gegeben.

[1] Fette u. Seifen **60**, 533—534 (1958). Bundesforsch.-Anstalt Fleischwirtsch., Kulmbach. B. Rossmann

Zur polarimetrischen Stärkebestimmung in Wurstwaren geben J. R. Fraser und D. C. Holmes[1] folgende *Vorschrift*. Eine Probe von 5 g wird mit 10 ml Wasser in einem 400 ml-Becherglas mit 50 ml saurer Calciumchloridlösung 10 min bei einem Druck von 1 Atm. erhitzt. Die Lösung erhält man aus 620 g $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in 180 ml Wasser, dem eine Lösung von 18 g Natriumacetat · 3 H_2O in 50 ml Wasser mit einem p_H-Wert von 2,3 — mit Eisessig eingestellt — zugegeben wird. Sie soll eine Dichte von 1,30 bei 20° C haben. Nach Abkühlen der behandelten Probe wird diese in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt. Das Becherglas wird mit Calciumchloridlösung nachgewaschen, bis das Volumen etwa 90 ml beträgt. Sodann gibt man 2,0 ml Carrez-Lösung I (21,9 g Zinkacetat · $2H_2O$ und 3,0 ml Eisessig in 100 ml Wasser) zu, schüttelt um und versetzt mit 2,0 ml Carrez-Lösung II (10,6 g Kaliumhexacyanoferrat(II) in 100 ml Wasser). Darauf wird mit Calciumchloridlösung auf 100 ml aufgefüllt. Von dem klaren Filtrat verwirft man die ersten 15—20 ml. In einem 200 mm-Rohr wird polarisiert. Wenn P die Ablesung bei 20° C ist und $[\alpha]_D^{20°} = 200$ ist, dann ist der Stärkegehalt in Prozent $P \cdot 10^4/400$ Einwaage. Bei Benutzung eines Saccharimeters ist die Ablesung V, und der Stärkegehalt in Prozenten berechnet sich dann zu $V \cdot 0{,}3462 \cdot 10^4 / (400 \cdot \text{Einwaage})$. Durch Multiplikation des ermittelten Stärkegehaltes mit 0,025 erhält man den Stickstoffgehalt des Mehles. Dieser muß von dem nach Kjeldahl bestimmten

Gesamtstickstoffgehalt abgezogen werden, um den Stickstoffgehalt des Magerfleisches zu erhalten. Zur Berechnung des Magerfleisches wird für Rindfleisch mit dem Faktor 100/3,4; für Schweinefleisch mit dem Faktor 100/3,6 multipliziert. Der Faktor von 0,025 entspricht einem Stärke: Proteinverhältnis von 7:1 für englische Mehle. Bei Verwendung von Zwiebackmehl ist $[\alpha]_D^{25°} = 203$.

[1] Analyst **83**, 371—372 (1958). Clement's Inn Passage, Strand, London (England). B. Rossmann

Die quantitative Analyse von Aminosäuregemischen aus Nahrungsmittelproteinen durch Verwendung nur einer Ionenaustauschersäule beschreiben D. S. Bidmead und F. J. Ley[1]. Verff. bedienen sich dabei der Arbeitsweise von S. Moore und W. H. Stein[2], lassen aber eine Behandlung der Probe mit Perameisensäure vorausgehen, wodurch eine Oxydation der einzelnen Komponenten erreicht wird. Tryptophan wird bei der sich anschließenden Säurehydrolyse zerstört und muß deshalb auf anderem Wege bestimmt werden. Die Ergebnisse an einer Testmischung von 19 Aminosäuren werden mitgeteilt. Zwei Chromatogramme lassen Einzelheiten der Gradient-Elutionstechnik erkennen. — *Arbeitsweise.* Eine gegewogene Menge Nahrungsmittel, die etwa 7 mg Kjeldahl-Stickstoff entspricht, wird in einigen Millilitern 99%iger Ameisensäure gelöst oder suspendiert und die Temperatur auf —10° C gesenkt. 25 ml der gekühlten Perameisensäure (siehe unten) werden zugegeben und der Reaktion bei —10° C 2,5 Std Zeit gelassen. Die Mischung wird darauf mit dem 2—3fachen ihres Volumens an eiskaltem dest. Wasser verdünnt und die Säure durch wiederholte Gefriertrocknung entfernt. Die sich anschließende Hydrolyse wird mit 100 ml 2mal dest. 6 n Salzsäure durchgeführt, wobei die Mischung 22 Std in einem Ölbad bei 135°—140° C am Rückflußkühler behandelt wird. Nach dem Filtrieren wird die überschüssige Salzsäure durch Verdampfen im Vakuum bei 40° C entfernt. Der Rückstand wird nach Moore und Stein in Citratpuffer (p_H 2,2) gelöst. Die Lösung wird auf 10 ml aufgefüllt, zentrifugiert und schließlich bis zur Analyse auf —20° C gehalten. — Als Ionenaustauscher wurde Zeokarb 225 (Permutit Co, Ltd.) in einer Korngröße von etwa 50 μ verwendet. Der Vernetzungsgrad betrug 4,2% (9 Teile von 4% gemischt mit 1 Teil von 5%). Die Säulenlänge betrug 150 cm, der Säulendurchmesser 0,9 cm. Im übrigen wurde nach Moore und Stein[2] verfahren. Für die photometrische Analyse wurden ebenso die Vorschriften dieser Autoren verwendet. — Herstellung der *Perameisensäure.* 5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd werden zusammen mit 0,5 ml Methanol zu 95 ml 99%iger Ameisensäure gegeben. Die Mischung bleibt 2 Std bei Zimmertemperatur stehen und wird dann auf —10° C gekühlt.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **29**, 562—567 (1958). Unilever Ltd., Sharnbrook, Bedfordshire (England). — [2] Moore, S., u. W. H. Stein: J. biol. Chemistry **192**, 663 (1951); **211**, 893, 907 (1954); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952); **148**, 305 (1955/56); **151**, 73 (1956). D. Jentzsch

Die Löslichkeit von Milchpulver wird von A. Rouquette und J. Dumain[1] nach einer Methode des *American Dry Milk Institute* beurteilt. Dazu werden 13 g Milchpulver in einem Mixgerät mit 90 ml Wasser von 24° C 90 sec lang behandelt. Nach Entfernen des Schaumes werden 50 ml der Suspension in ein Zentrifugenglas übergeführt, das zwischen 0 und 20 ml nach Millilitern eingeteilt ist. Man zentrifugiert 5 min lang in einer Gerber-Zentrifuge bei 800—900 U/min. Die überstehende Flüssigkeit wird abgehebert, der Rückstand gewaschen, indem man ihn mit 50 ml Wasser von 24° C verrührt. Nach erneutem Zentrifugieren wird das Volumen des Unlöslichen abgelesen, das als „Index der Löslichkeit" bezeichnet wird. Dann wird das Unlösliche mit 25 ml Wasser aufgerührt und in eine gewogene

Kristallisierschale übergeführt. Man trocknet auf einem Wasserbad und dann im Trockenschrank bei 100° C. Aus der Menge des Rückstandes läßt sich der Gehalt an Unlöslichem berechnen.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **51**, 163—170 (1958). Insp. Techn. Subsistances, Frankreich. L. Acker

Nach Überprüfung der bisherigen Methoden zur Bestimmung chlorhaltiger Extraktionsmittelrückstände in coffeinfreiem Kaffee haben H. Hadorn und H. Suter[1] eine Mikromethode auf Grundlage des Verfahrens von J. Deshusses und P. Desbaumes[2] ausgearbeitet. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß die Lösungsmitteldämpfe mit durchgeleiteter Luft aus dem Destillierkolben ausgetrieben und in glühendem Quarzrohr verbrannt werden. Die Verbrennungsgase werden durch alkalische Absorptionslösung geleitet, das absorbierte Chlor wird als Silberchlorid gefällt, zu Silber reduziert und dieses nach Auflösung mit Dithizon titriert. Die besondere Apparatur, bei der Gummiverbindungen und Korkstopfen zu vermeiden sind. ist durch Zeichnung veranschaulicht. Die durch einen erforderlichen Blindversuch erhaltenen Werte sollen etwa 2—3 γ Chlor nicht überschreiten und werden beim Hauptversuch in Abzug gebracht. — 10 g Kaffeepulver werden rasch abgewogen und in den mit 100 ml ausgekochtem Wasser beschickten 300 ml-Stehkolben gegeben. Man versieht mit dem eingeschliffenen Kugelkühler und leitet Luft (5—8 l/Std) durch die Lösung, die in etwa 10—15 min elektrisch zum Sieden erhitzt wird. Das aus dem elektrischen Ofen herausragende Quarzrohr muß bis zu den Absorptionsgefäßen stets warm gehalten werden, damit sich keinerlei Spur von Kondenswasser abscheiden kann. Bei gemahlenem Kaffee sind nach 1 Std, bei Kaffeebohnen nach $1^1/_2$ Std die Lösungsmittelrückstände übergegangen. Die Absorptionsgefäße zur Luftreinigung enthalten vor dem Ofen 5 g Kaliumpermanganat und 10 g Natriumhydroxyd in 100 ml Wasser gelöst, nach dem Ofen 10 g Natronlauge und 3 g Arsentrioxyd in 100 ml Wasser. Das Absorptionsgefäß für die Verbrennungsprodukte (Mikrokegelflasche) enthält 3 ml Absorptionsflüssigkeit (1 g NaOH + 0,3 g Arsentrioxyd in 100 ml Wasser); anschließend ist noch ein Reagensglas mit 1,5 ml der gleichen Lösung nachgeschaltet. Die beiden Quarzröhren werden auf 900°—1000° C erhitzt. Die auf 3—4 ml eingeengte Absorptionslösung einschließlich Waschwasser wird mit 3 Tr. konz. Salpetersäure angesäuert und unter Nachspülen in ein Allihnsches Filterrohr vom Typ 15 G 4 gegeben. Das Volumen der Flüssigkeit soll 6 ml betragen. Man versetzt mit 1 ml 0,01 n salpetersaurer Silbernitratlösung, schüttelt und läßt 3 min stehen, worauf man absaugt. Den Silberchloridniederschlag wäscht man 6 mal mit je 1 ml kaltem Wasser nach und saugt nach jedem Waschwasserzusatz ab. Zur Reduktion des Silberchlorids zu Silber bedeckt man das Filter mit 4 Tr. 50%iger Natronlauge und 0,5 ml 0,2 m Formaldehydlösung. Das Filterrohr wird in ein Becherglas, in welchem etwas Wasser kocht, gestellt. Nach 2—3 min setzt man 4 ml Wasser hinzu und saugt ab. Dann wird 4 mal mit je 1 ml Wasser nachgewaschen. Das zurückbleibende Silber wird durch Zugabe von 7 Tr. konz. Salpetersäure gelöst. Man gibt 3 ml Wasser zu und saugt unter 3 maligem Nachwaschen mit je 1 ml Wasser in ein Reagensglas ab. Das Filtrat wird unter Nachspülen in einen kleinen Scheidetrichter übergeführt und das Silber mit Dithizonlösung titrimetrisch extrahiert, indem man portionsweise Dithizonlösung zufließen läßt. Man schüttelt jedesmal gut durch und läßt die durch Silberdithiozonat gelb gefärbte organische Phase ab. Es wird so lange titriert, bis ein erneuter Zusatz eben grün bleibt. Ebenso wird die Titerstellung der nach angegebener Vorschrift hergestellten Dithizonlösung mit 0,0001 n Silbernitratlösung vorgenommen.

[1] Mitt.-Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 141—165 (1958). Lab. VSK, Basel (Schweiz). — [2] Mitt.-Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **41**, 381 (1950); vgl. diese Z. **134**, 443 (1951/52). B. Rossmann

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. W. Pilz[1] berichtet über die *Bestimmung kleiner Mengen Amine, die aus aromatischen Isocyanaten entstanden sind.* Mit dieser Methode lassen sich Amine neben Isocyanaten in *Luft* und *verdünnten Lösungen* bestimmen. Während aromatische Isocyanate, wie 2,4-Toluylendiisocyanat, Phenylisocyanat und 1,5-Naphthylendiisocyanat, mit N,N'-Dimethyläthylendiamin unter Bildung von Harnstoffen reagieren, die sich mit 1 n Salzsäure nicht mehr zu Aminen spalten lassen, beteiligen sich die aromatischen Amine, die neben den Isocyanaten vorhanden sind, nicht an der Reaktion. Diese Amine werden nach dem Ansäuern mittels einer früher beschriebenen Methode[2] photometrisch bestimmt. — *Ausführung. a) Luftanalyse:* In das Absorptionsgefäß eines Impinger-Gerätes (Mine Safety Appliances Co., Pittsburgh, Pa.) gibt man 10 ml einer Absorptionsflüssigkeit, die wie folgt hergestellt wird: Eine etwa 70%ige wäßrige Lösung von N,N'-Dimethyläthylendiamin wird fraktioniert destilliert und das zwischen 110° und 120° C übergehende Destillat abgetrennt. 2,5 ml des Destillates löst man in frisch dest. Dimethylformamid und füllt damit zu 500 ml auf. Die Strömungsgeschwindigkeit der angesaugten Luft soll bei einer lichten Weite des Einleitungsrohres von 1 mm nicht mehr als 1 l/min betragen. Infolge der meist niedrigen Konzentration an Aminen ist es zweckmäßig, eine größere Luftmenge durch die Apparatur zu saugen. Nach der Probenahme spült man nach einer Wartezeit von 10 min den Inhalt des Absorptionsgefäßes in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 10 ml 1 n Salzsäure hinzu und versetzt danach in Abständen von je 10 min mit 1 ml Natriumnitritlösung (0,5 g $NaNO_2$/100 ml dest. Wasser), 2 ml Sulfamatlösung (2,5 g Ammoniumsulfamat/100 ml dest. Wasser), 2 ml Kupplungsreagens (1 g N-Naphthyläthylendiaminhydrochlorid/100 ml dest. Wasser) und füllt zur Marke auf. Die Messung erfolgt mit einem Elektro-Photometer (ELKO II) nach 1 Std gegen Wasser, und zwar beim Amin aus 2,4-Toluylendiisocyanat mit Filter S57, beim Amin aus Phenylisocyanat mit Filter S55 und beim Amin aus 1,5-Naphthylendiisocyanat mit Filter S42. Zur Errechnung des Ergebnisses wird auf die an anderer Stelle[2] veröffentlichten Berechnungsfaktoren verwiesen. — *b) Analyse verdünnter Isocyanatlösungen:* In einen 50 ml-Meßkolben gibt man 10 ml der unter a) angegebenen Absorptionsflüssigkeit und eine gemessene Menge der zu bestimmenden Lösung. Die Mischung läßt man unter gelegentlichem Umschwenken 10 min stehen, säuert danach mit 10 ml 1 n Salzsäure an und verfährt weiter wie unter a) beschrieben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 545—552. Farbenfabr. Bayer A.G., Leverkusen. — [2] Pilz, W.: Arbeitsschutz **1957**, 7. B. Schühlein

Die gaschromatographische Untersuchung von 9 Mercaptanen und 8 Sulfiden, die als Geruchsträger gewöhnlich Gasen zugesetzt sind, beschreiben Ch. F. Spencer, F. Baumann und J. F. Johnson[1]. Als Gerät diente das Modell 154 B (Perkin-Elmer). Die Trennsäule war mit Dinonylphthalat auf Firebrick (Johns-Manville C-22, 20—30 mesh) im Gewichtsverhältnis 2:5 gefüllt, ihre Länge war etwa 1,50 m. Die Fließgeschwindigkeit (mit einem Seifenblasenmesser kontrolliert) des Heliums betrug 92 ml/min. Die Arbeitstemperatur war auf 50° C festgelegt. Etwa 0,01 ml Probe wurden aufgegeben. In einer Tabelle sind die auf n-Heptan bezogenen Retentionsverhältnisse, das Retentionsvolumen je Gramm stationäre Phase und der Verteilungskoeffizient angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1473—1474 (1958). Calif. Res. Corp., Richmond, Calif. (USA). D. Jentzsch

Wasser, Abwasser. *Für die colorimetrische Bestimmung von Phosphor z. B. im Kesselwasser und in Abwässern* empfehlen D. N. Fogg und N. T. Wilkinson[1] zur Reduktion des Molybdatkomplexes feste Ascorbinsäure. Das Verfahren hat den Vorzug, daß die Farbe beim Kochen bereits nach 1 min voll entwickelt ist und dann wochenlang beständig bleibt. 0,01 g As, 0,02 g Fe, 0,05 g SiO_2, 0,05 g $NaNO_3$, 2 g NaCl, 5 g Na_2SO_4 und 5 g $NaClO_4$ oder die äquivalente Menge der entsprechenden anderen Metallsalze stören nicht. As^V wird mit Metabisulfit zu As^{III} reduziert. Größere Mengen Nitrat oder Chlorid werden durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt. Organische Substanzen werden auf nassem Wege oxydiert. Meta- und Pyrophosphate müssen vorher in Orthophosphate umgewandelt werden. — *Ausführung.* Zu 40 ml der neutralen Probelösung gibt man unter Mischen 4 ml der Reagenslösung (siehe unten) und 0,1 g Ascorbinsäure, kocht 1 min und verdünnt nach dem Abkühlen im Meßkolben je nach dem Phosphatgehalt auf 50 ml (1—250 μg P_2O_5) oder 100 ml (250—600 μg P_2O_5). Man mißt die Extinktion in einer 1 cm- oder 4 cm-Zelle mit Ilford Rotfilter 608 gegen eine Blindlösung der Reagentien. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Zur *Darstellung der Molybdatreagenslösung* löst man 10 g krist. Ammoniummolybdat in 70 ml Wasser, verdünnt auf 100 ml und gibt die Lösung zu einer Mischung aus 150 ml Schwefelsäure (D 1,84) und 150 ml Wasser.

[1] Analyst **83**, 406—414 (1958). Imp. Chem. Ind. Ltd., Winnington, Northwich, Cheshire (England). G. Denk

Die Bestimmung von Molybdän in natürlichen Wässern erfolgt zweckmäßig spektralanalytisch. V. I. Kuznecov, L. G. Loginova und G. V. Mjasoedova[1] empfehlen eine vorhergehende Anreicherung des Molybdäns durch Mitfällung an einem Niederschlag von Methylviolett-Tannat aus 0,2 n salzsaurer Lösung. Die Hauptmineralbestandteile des Wassers (Ca, Mg, Na, K usw.) werden vom Niederschlag nicht zurückgehalten. — *Ausführung.* Man versetzt 1 l des (gegebenenfalls filtrierten) Naturwassers mit 30 ml 6 n Salzsäure und fügt je 100 ml Wasser, 2,5 ml 2%ige Tanninlösung, danach tropfenweise 5 ml 2%ige wäßrige Methylviolettlösung hinzu, läßt 30—40 min stehen und filtriert durch ein mit Waschlösung (20 ml 6 n Salzsäure + 0,5 ml Tannin- + 2 ml Methylviolettlösung je Liter) benetztes Filter; die ersten Anteile werden nochmals filtriert. Man wäscht ein paarmal mit der Waschlösung, bringt Niederschlag + Filter in einen Quarztiegel, setzt 30 mg „Base" (Gemisch gleicher Mengen der wasserfreien Salze Na_2SO_4, $CaSO_4$ und $MgSO_4$), mit 1—2 ml Wasser aufgeschwemmt, hinzu, benetzt noch mit 5—7 Tr. Schwefelsäure (1:1), trocknet und verascht bei nicht über 500° C. Zur folgenden spektralanalytischen Bestimmung bringt man Portionen zu 15 mg des Glührückstandes in die Bohrung (3,5 mm ⌀) der unteren Kohleelektrode (5 mm ⌀). Die obere Kohleelektrode ist am Ende auf 1 mm zugespitzt. Die Verdampfung geschieht im Wechselstrombogen (220 V, 16—18 Amp). Zur Messung dienen ein Quarzspektrograph („ISP-22") und ein Mikrophotometer (MF-2). Mit der charakteristischen Schwärzungskurve der Linie Mo IR 3132,6 Å kann man 0,3—27 μg Mo in 1 l Wasser mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 12% bestimmen.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 453—456 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadsky-Inst; Akad. Wiss. UdSSR u. Inst. für Hydrogeol. u. Ingenieur-Geologie, Moskau. A. v. Wilpert

Die chromatographische Auftrennung von Urochromen (Blutfarbstoffabbauprodukten), die als braune Farbstoffe im Trink- und Brauchwasser vorkommen, beschreibt K.-H. Strackenbrock[1]. — *Arbeitsweise. Papierchromatographie.* Man

sammelt die Urochrome an einem Aluminiumoxydfilter und eluiert sie daraus mit 10%igem Ammoniak. Das Ammoniak wird in H_2-Atmosphäre abdestilliert. Von der zurückbleibenden Lösung werden einige Milliliter auf die Startlinie eines Chromatographierpapiers aufgetragen. Dann entwickelt man aufsteigend mit einem Lösungsmittelgemisch Chloroform-Methanol-Salzsäure-Eisessig (30:30:10:20). Nach dem Besprühen des getrockneten Chromatogramms mit verd. Kaliumpermanganatlösung zeigen sich weiße Flecken. — Eine bessere Auftrennung ermöglicht die *Adsorptionschromatographie*. Die Lösung der wie oben aus dem Filter eluierten Farbstoffe wird mit Salzsäure gegen Lackmus neutralisiert und auf eine Al_2O_3-Säule (40 × 2 cm) gegeben. Nach dem Waschen mit Wasser werden drei Adsorptionszonen sichtbar, die durch Zerschneiden der Säulen einzeln erhalten werden können. — Zur Entfernung der Urochrome, die strumigene Wirkung zeigen, aus dem Trinkwasser schlägt Verf. die Ozonisierung vor. Ein Aluminiumoxydfilter ist nicht auf die Dauer wirksam.

[1] Gesundheits-Ing. **79**, 54—55 (1958). MARGOT ZIMMERMANN

Über eine flammenphotometrische Methode zur Silberbestimmung in Kupfer, bei der das Silber zuvor als Chlorid abgetrennt wird, berichtet N. McN. GALLOWAY[1]. Es wird eine solche Menge der Probe in etwa 225 ml konz. Salpetersäure gelöst, daß sich in der Endlösung ein Silbergehalt von etwa 50 ppm einstellt. Die Salpetersäure wird dabei schrittweise in Mengen von 30 ml zugegeben. Nach Abklingen der heftigen Reaktion setzt man 1 ml Brom zu, läßt 10 min stehen, gibt 50 ml verd. Salpetersäure (1 + 1) zu und erwärmt, um alles Kupfer zu lösen. Anschließend werden durch Kochen Brom und Nitrat ausgetrieben, 100 ml Wasser und 5 ml einer 20%igen wäßr. Natriumchloridlösung werden zugesetzt und nach 10 min Kochen läßt man das Ganze über Nacht im Dunklen stehen. Die kalte Lösung wird filtriert und der Filterrückstand wechselweise mit kaltem Wasser und kalter 5%iger Salpetersäure, die 1% Natriumchlorid enthält, gewaschen. Der Niederschlag wird dann mit 2 mal 10 ml Ammoniaklösung, 20 ml heißer 20%iger Salpetersäure und weiteren 2 mal 10 ml Ammoniaklösung in ein Becherglas gespült. Man wäscht noch 3 mal mit wenig Wasser. Das Filtrat wird dann mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und zur flammenphotometrischen Bestimmung benutzt. Der Verf. benutzt ein Zeiss PMQ II-Spektralphotometer mit Flammenzusatzgerät, arbeitet mit 200 mm Wasserstoffdruck und 0,3 kg/cm² Sauerstoff und mißt die Intensität der Silberlinie bei 338,3 mμ. Vergleichsanalysen zeigen gute Übereinstimmung.

[1] Analyst **83**, 373—374 (1958). Roan Antelope Copper Mines Ltd., Luanshya (Nord-Rhodesien). F. ROSENDAHL

Für die Bestimmung von Mikrogrammengen Wismut in Silber haben M. ISHIBASHI, T. NAGAI, T. FUJINAGA und W. FUNASAKA[1] eine polarographische Methode nach Mitfällung an Aluminiumhydroxyd ausgearbeitet. Noch $5 \cdot 10^{-7}$ g Wismut in 1 g Silber lassen sich zu 75% erfassen. Man versetzt die saure Probelösung mit Aluminiumnitrat, 4 m Ammoniumnitratlösung und 1,5 n Ammoniak (p_H 8,2), filtriert, nimmt in 5 n Salpetersäure auf, und bestimmt in dieser Lösung das Wismut polarographisch nach Zusatz von 2 ml 0,1 m Natriumsulfitlösung, 5 ml 5 n Salpetersäure und 1 ml 0,25%iger Gelatinelösung und Verdünnen auf 25 ml unter Einleiten von Wasserstoff. Zur Bestimmung extrem kleiner Wismutmengen ist eine Wiederholung der Mitfällung an Aluminiumhydroxyd nötig.

[1] Jap. Analyst **7**, 553—556 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan). KLAUS BRODERSEN

Zink in Aluminium- und Kupferlegierungen trennt M. FREEGARDE[1] durch einen Ionenaustauscher (Deacidite FF) ab und bestimmt es dann komplexometrisch. Aluminium und Kupfer werden zusätzlich teilweise in der Austauschersäule zurückgehalten, lassen sich jedoch in getrennten vorausgehenden Arbeitsgängen vor dem Zink auswaschen. Magnesium, Eisen, Mangan, Nickel, Titan und Silicium stören nicht, Zinn muß dagegen vor der Anwendung des Austauscherharzes beseitigt sein. Das ausgewaschene Zink wird in alkalischer gepufferter Lösung mit einem Überschuß von Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) versetzt, der mit einer eingestellten Kupferlösung zurücktitriert wird. Als Indicator dient 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol. — Für eine Aluminiumlegierung mit 2,4% Zn sind die erreichten Genauigkeiten überprüft und mit üblichen chemischen Methoden verglichen worden. Die Standardabweichung für 10 Bestimmungen, die für die nicht näher angegebene rein chemische Methode zu 0,18 gefunden wurde, betrug bei Auswaschung des Zinks mit 0,005 n Salzsäure 0,06, mit 1 n Salpetersäure 0,05. Der Ionenaustausch folgt dem Zeitgesetz der Reaktionen erster Ordnung. Es liegt die Erfahrung vor, daß 60% des Auswaschmittels durch die Austauschersäule laufen müssen, um 95% des Zinks zu entfernen. Für die restlichen 5% Zn werden die übrigen 40% des Waschmittels benötigt. Verf. begnügt sich mit der Erfassung der 95%. Er bringt eine entsprechende Korrektur an und kann das Verfahren dadurch um 25% der Zeit verkürzen. Der durch die Rechnung bedingte Fehler ist kleiner als 2% relativ.

[1] Metallurgia (Manchester) **58**, 261—262 (1958). Bragg. Lab., Naval Ordnance Inspection Dep., Sheffield (England). S. ECKHARD

40—200 μg Lanthan in Plutonium können nach einer *spektralphotometrischen Methode* von K. S. BERGSTRESSER[1] bestimmt werden. Zur Abtrennung des Lanthans vom Plutonium wird die Probelösung mit Perchlorsäure angesäuert, mit Persulfat oxydiert und nach Zusatz von Flußsäure filtriert. Das ausgefallene Lanthanfluorid ist frei von Plutonium, wenn in der Lösung nur Plutonium(VI) vorhanden war. Das Lanthanfluorid wird in Perchlorsäure gelöst, als Oxinat gefällt und nach Auflösen in 0,1 n Salzsäure durch Photometrierung bei 365 mμ bestimmt. Die Standardabweichung der einzelnen Bestimmungen liegt bei 3 μg. — *Ausführung.* Man löst höchstens 100 mg der Plutoniumprobe unter Kühlung in einem Quarzreagensglas (12×100 mm) in 0,4 ml 70%iger Perchlorsäure. Das Glas muß dabei mit einem Zellstoffstopfen verschlossen werden, um das Versprühen der radioaktiven Lösung zu vermeiden. Nach Erhalten einer klaren Lösung setzt man nochmals 0,4 ml der Perchlorsäure zu und dampft auf 0,5 ml ein. Man hält anschließend im Aluminiumblock für 10 min auf 225° C, wobei weiße Nebel auftreten, kühlt ab, versetzt mit 3 ml Wasser, mischt mit einem Platindraht, den man im Glas zurückläßt, und versetzt tropfenweise mit 0,4—0,8 ml konz. Flußsäure, die man am Platindraht herunter in die Lösung gelangen läßt. Man vermeidet so den direkten Kontakt zwischen Flußsäure und dem Quarzglas. Den Platindraht entfernt man, spült ihn mit 0,1 n Flußsäure ab, läßt die Probe 10 min stehen und zentrifugiert dann 5 min lang. Die überstehende radioaktive Plutoniumlösung wird durch Absaugen aus dem Glas entfernt, der Niederschlag wird mit 1—2 ml 1 n Flußsäure gewaschen und anschließend in 0,3 ml 70%iger Perchlorsäure gelöst. Diese Lösung wird wie oben 7—8 min auf 225° C erhitzt, mit 100 mg Ammoniumpersulfat versetzt und mit 1,5 n gegen Ende mit 0,15 n Ammoniaklösung neutralisiert (Thymolblau als Indicator). Das Volumen der Lösung soll hier 5 ml nicht überschreiten. Man erhitzt anschließend ohne Platindraht 15—20 min lang auf 85° C, versetzt mit dem Platindraht im Glas mit 0,4 ml konz. Flußsäure und zentrifugiert nach 10 min (5 min lang). Die Fällung wird wie oben von der Lösung getrennt und gewaschen, in 0,3—0,4 ml 70%iger Perchlorsäure gelöst, und die Lösung 7—8 min auf 225° C erhitzt. Man versetzt mit 2 ml Wasser und 0,5 ml

einer 1%igen Oxinlösung in 2 n Essigsäure, neutralisiert die Lösung mit 1,5 n Ammoniaklösung (Lanthan fällt aus), fügt noch einige Tropfen der Ammoniaklösung zu, erhitzt 2 min ohne Platindraht auf dem Dampfbad, filtriert nach 1 Std das Oxinat ab und wäscht mit sehr wenig Wasser. Der untere Teil des Glasfiltertiegels wird mit Zellstoff von der überschüssigen Lösung befreit (Waschen mit viel Wasser muß wegen der Löslichkeit des Oxinates vermieden werden), und das Oxinat in mehreren Millilitern 0,1 n Salzsäure in einen 10 ml-Meßkolben hineingelöst. Man wäscht den Glasfiltertiegel mit 0,1 n Salzsäure nach, füllt im Meßkolben mit 0,1 n Salzsäure zur Marke auf und photometriert bei 365 mμ gegen dest. Wasser. — Zur Herstellung der Eichkurve verfährt man wie oben und bestimmt den Lanthangehalt gravimetrisch als Oxinat (Faktor 0,2433).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1630—1632 (1958). Univ. Los Alamos, N.M. (USA).
KLAUS BRODERSEN

Die Bestimmung kleiner Beimengungen von Indium in Germaniummetall erfolgt nach V. A. NAZARENKO, JE. A. BIRJUK und R. V. RAVICKAJA[1] photometrisch mit Diphenylcarbazon, nachdem das Germanium als $GeCl_4$ abdestilliert worden ist. Im Bereich 0,4 (kleinste bestimmbare Menge) bis 5 μg In wird das Beersche Gesetz befolgt. Bei p_H 5—6 reagieren bis zu je 50 μg Mg, Ca, Al, Cr^{III}, Ti, Mn^{III}, U^{VI}, Cd, Pb, Bi, Sn^{IV}, Sb, As, Ag, Ge, Tl nicht mit Diphenylcarbazon. Cu^{II} und Zn reagieren wie In, desgleichen Ga, jedoch mit bedeutend geringerer Empfindlichkeit. Fe^{III} reagiert zwar nicht mit Diphenylcarbazon, adsorbiert jedoch (als Fe-Hydroxyd) das In erheblich, so daß selbst 2 μg Eisen erhebliche Fehler verursachen. Bei p_H 5,6 ist die Farbintensität der Gallium-Diphenylcarbazonlösung kleiner als bei p_H 6, die Reaktion ist aber spezifischer. Das Absorptionsmaximum des Komplexes liegt bei 530 mμ; man mißt aber bei 570 mμ, weil hier das Reagens (Diphenylcarbazon) nicht merklich absorbiert. Die Färbung ist zwar wenigstens 15 min stabil, jedoch erfolgt alsbald Koagulation; daher soll man nicht später als 10 min nach Bereitung der Lösung colorimetrieren. — *Ausführung.* 1—2 g der Germaniumprobe (grobes Pulver) werden mit 10 ml 12 n Salzsäure und 2 ml Salpetersäure gelöst, und auf ein geringes Volumen (1 ml) eingedampft. Wenn nötig wird die Behandlung wiederholt. Liegt Germaniumdioxyd vor, so wird einfach mit Salzsäure (20 ml 8 n HCl bei 2 g Probe) abdestilliert; im Destillat kann das Germanium bestimmt werden. Den indiumhaltigen Rückstand spült man mit 5 ml Wasser in einen Quarztiegel, setzt 0,2 ml 1%iger NaCl-Lösung hinzu und dampft zur Trockne ein, löst den Rückstand in 5 ml mit Äther gesättigter 5 n Bromwasserstoffsäure, setzt 0,1 ml 20%iger $TiCl_3$-Lösung (in 6 n HCl) hinzu und schüttelt im Scheidetrichter 3mal je 1 min lang mit 3 ml Äther. Man wäscht die Extrakte 3mal mit je 3 ml Bromwasserstoffsäure und dampft die gewaschenen Extrakte im Quarztiegel mit 0,2 ml NaCl-Lösung und 0,5 ml 6 n Salzsäure zur Trockne ein (Wiederholung des Eindampfens mit 1 ml Wasser). Dann löst man in 1,5 ml Wasser, setzt 0,5 ml 10%iger Thioharnstofflösung, 0,5 ml 0,1%iger Diphenylcarbazonlösung (in 96%igem Alkohol) und 2,5 ml Pyridinpufferlösung p_H 5,6 (98 ml 0,01 n HCl + 2 ml 10%iger Pyridinlösung; Pyridin über NaOH destilliert) hinzu und mißt die optische Dichte bei 570 mμ. Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen mit Indiumlösungen von bekanntem Gehalt erhalten.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 445—448 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. allg. anorgan. Chem., Akad. Wiss. UkrSSR, Odessa. A. v. WILPERT

Die spektrographische Untersuchung von Blei, Wismut und Zinn auf geringe Gehalte an Fremdmetallen beschreiben I. G. JUDELEVIČ und V. G. KOVALEVA[1]. Die Tabelle gibt die ausgewerteten Analysenlinien und die Konzentrationsbereiche

wieder. Die Auswertung erfolgt an Hand von Testgemischen, deren Zusammensetzung chemisch ermittelt wird. Der Fehler der einzelnen Bestimmungen beträgt 8—10%.

Tabelle

Probe	Analysenlinien (Å)	Konzentrationsbereich (Gew.-%)
Blei	Sb 2311,5 — Pb 2187,8	0,01 —0,0003
Blei	Sn 2354,8 — Pb 2187,8	0,005 —0,0003
Blei	Zn 2138,6 — Pb 2187,8	0,1 —0,001
Blei	As 2349,8 — Pb 2187,8	0,01 —0,0004
Blei	Cd 2288,01 — Pb 2187,8	0,001 —0,00005
Blei	Ag 3280,6 — Pb 3118,9	0,0005—0,000005
Wismut	As 2349,8 — Bi 2345,9	0,01 —0,001
Wismut	Te 2385,7 — Bi 2345,9	0,01 —0,001
Wismut	Zn 2138,6 — Bi 2176,6	0,1 —0,001
Zinn	Te 2385,7 — Sn 2357,8	0,1 —0,001
Zinn	As 2349,8 — Sn 2357,8	1,0 —0,005
Zinn	Sb 2311,5 — Sn 2357,8	0,01 —0,001
Zinn	Zn 2138,6 — Sn 2140,1	0,1 —0,001
Zinn	Al 3082,2 — Sn 3223,6	0,01 —0,001

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 461—462 (1958) [Russisch]. Bleiwerk „Kalinin", Čimkentsk, UdSSR. H. Wunderlich

Fehlerhafte Stickstoffwerte in Titanlegierungen können nach J. D. Hobson und D. Swinburn[1] ihre Ursache in einer unzweckmäßig durchgeführten Vorbereitung der Proben haben. Verff. stellen in Vergleichsuntersuchungen fest, daß die Stickstoffgehalte in Bohrspänen höher ausfallen als in Stahl- und Stückproben. Um ein Einschleppen von Stickstoffspuren beim Bohren des Materials zu vermeiden, ist es erforderlich, niedrige Drehzahlen und frisch geschärfte Bohrer zu verwenden.

[1] Analyst **83**, 376—377 (1958). Hadfields Ltd. East Hecla Works, Sheffield (England). H. Garschagen

Zur photometrischen Wolframbestimmung in Titan, Zirkonium und ihren Legierungen empfehlen D. F. Wood und R. T. Clark[1] für Gehalte von 0,05 bis 1,6% (bzw. 0,01—1,6% bei Zirkonium) die Rhodanidmethode, während im Bereich 0,002—0,8% die Dithiolmethode geeignet ist. Vanadium und Molybdän dürfen bei dem ersten Verfahren nicht zugegen sein. — *Rhodanidmethode. Titan- und Titanlegierungen mit 0,05—1,6% W.* 0,2 g Probe werden warm in 25 ml Salzsäure (D 1,18) und 1 ml Fluoborsäure (280 ml Flußsäure werden bei 10° C portionsweise mit 130 g Borsäure versetzt und in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt) gelöst. Nach dem Abkühlen füllt man in einem 100 ml-Meßkolben auf und entnimmt einen aliquoten Teil von 25 ml in einen weiteren 100 ml-Meßkolben. Man versetzt mit 20 ml Salzsäure (D 1,18), 10 ml 15%iger Ammoniumrhodanidlösung, füllt zur Marke auf, läßt 5 min bei 20 ± 1° C stehen und photometriert anschließend bei 400 mμ in 2 cm-Küvetten. — *Zirkonium und Zirkoniumlegierungen mit 0,01 bis 1,6% W.* 0,2 g werden in 25 ml Salzsäure (D 1,18) und 1 ml Fluoborsäure gelöst und mit etwa 25 ml Wasser in einen 100 ml-Meßkolben übergespült. Man gibt 1 ml frisch bereitete Titanlösung (1,0 g Titan werden in 50 ml Salzsäure gelöst und nach dem Abkühlen mit Salzsäure zu 100 ml verdünnt) sowie 10 ml Ammoniumrhodanidlösung zu, füllt auf und photometriert nach 5 min langem Stehen bei 20 ± 1° C in 2 cm-Küvetten bei 400 mμ. — Die Eichkurven werden in analoger

Weise aus wolframfreiem Titan bzw. Zirkonium unter Zusatz steigender Mengen Standardwolframatlösung (0,1794 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ in 1000 ml Wasser; 1 ml $\cong$ 0,1 mg W) und Berücksichtigung eines Reagentienblindwertes aufgestellt. — *Wolframgehalte von 1,6—3,2%* können durch Verkleinern der Einwaage bestimmt werden. — *Dithiolmethode für Wolframgehalte von 0,002—0,8%.* 0,25 g Probe werden unter gelindem Erwärmen in 50 ml Schwefelsäure (1 + 4) sowie 0,5 ml Fluoborsäure gelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure (D 1,42) oxydiert. Nach Verkochen der nitrosen Gase füllt man die abgekühlte Lösung in einem 100 ml-Meßkolben auf. 5 ml werden in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kölbchen nach Zugabe von 1 ml Eisenlösung (1,5 g Elektrolyteisen werden in 25 ml Schwefelsäure [1 + 4] gelöst und zu 100 ml verdünnt) bis zum Rauchen eingedampft. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ml Zinn(II)-chloridlösung (10 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 100 ml Salzsäure [D 1,18]) zu und erhitzt 4 min unter häufigem Schütteln in einem siedenden Wasserbad. Nach Zugabe von 10 ml Dithiollösung (1%ig in Isoamylacetat) setzt man das Erhitzen noch 10 min fort, kühlt dann auf etwa 30° C ab und spült mit 3mal je 2 ml Isoamylacetat in einen Scheidetrichter über. Nach Schütteln und Phasentrennung wird die untere wäßrige Schicht verworfen, die organische Phase 2mal mit 10 ml Salzsäure (4 + 1) gewaschen und in einen trockenen 50 ml-Meßkolben abgelassen. Nach Auffüllen mit Isoamylacetat wird bei 630 mμ in einer 4 cm-Küvette photometriert. — *Arbeitsweise bei Gegenwart von Molybdän.* 0,25 g Probe werden in 25 ml Schwefelsäure (1 + 4) sowie 0,5 ml Fluoborsäure unter Erwärmen gelöst und mit gesätt. Kaliumpermanganatlösung bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages versetzt. Durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure wird die Lösung geklärt und 2 min zur Vertreibung von überschüssigem Schwefeldioxyd gekocht. Dann gibt man 15 ml 50%ige Weinsäurelösung sowie 250 ml Wasser zu und leitet bei 80° C 30 min lang H_2S ein. Die erkaltete Lösung wird mit Niederschlag in einem 500 ml Meßkolben aufgefüllt, ein Teil partiell abfiltriert und 25 ml des Filtrates in einem 100 ml-Erlenmeyerkolben nach Zugabe von 1,0 ml Schwefelsäure (1 + 4) und 1 ml Eisenlösung (siehe oben) bis zum Rauchen eingeengt. (Bei W-Gehalten $< 0{,}05\%$ dampft man 100 ml mit 1,5 ml konz. Schwefelsäure ein.) Organische Substanz wird durch Zufügen von 2 ml Salpetersäure (D 1,42) zum heißen Rückstand zerstört, 5 ml Zinn(II)-chloridlösung werden zugegeben und anschließend wird wie oben weiter gearbeitet. — *Aufstellung der Eichkurven.* Man löst 0,625 g wolframfreies Titan bzw. Zirkonium in 125 ml Schwefelsäure (1 + 4) + 1 ml Fluoborsäure, oxydiert mit wenig Salpetersäure und füllt in einem 250 ml-Meßkolben auf. Je 5 ml (0,05—0,8% W) bzw. 25 ml (0,002—0,8% W) dieser Lösung werden mit 0, 2,5, 5,0, 7,5 und 10,0 ml bzw. 0, 1,25, 2,5, 3,75 und 5,0 ml Standardwolframatlösung (0,1794 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$/1000 ml, 1:10 verdünnt, 1 ml $\cong$ 0,01 mg W) versetzt. Nach Zugabe von 1 ml Eisenlösung dampft man zum Rauchen ein und behandelt in der bereits angegebenen Weise weiter. — Die mittlere Abweichung beträgt bei beiden Methoden $\pm$ 0,003% bei einem Wolframgehalt von 0,4%. Bei der Rhodanidmethode stören Vanadiumgehalte $> 0{,}05\%$ (Titan) bzw. 0,01% (Zirkonium) und Molybdänmengen $> 0{,}5\%$. Bis zu 2% Molybdänmengen lassen sich jedoch noch im Kompensationsverfahren ausschalten. Wenn Vanadium- und Molybdängehalt in diese Grenzen fallen, ist die Rhodanidmethode bezüglich Schnelligkeit dem Dithiolverfahren überlegen.

[1] Analyst **83**, 326—334 (1958). Imperial Chem. Ind. Ltd., Witton, Birmingham (England). H. Garschagen

Zur Mikrobestimmung von Zinn in Zirkonium- (und anderen Nichteisen-) Legierungen wird von F. E. Huber jr., D. L. Chase und E. J. Center[1] die von C. C. Miller und L. R. Currie[2] beschriebene Reduktion zu Zinn(II) mit Hilfe von

metallischem Antimon sowie die anschließende jodometrische Titration verbessert und auf Zirkoniumlegierungen übertragen. Uran ist ohne störenden Einfluß auf die Zinnbestimmung. — *Arbeitsweise für Zirkoniumlegierungen.* Eine Probenmenge mit 0,2—1,0 mg Zinn wird in dem Reaktionskolben der in Abb. 1 gezeigten Apparatur mit 3 ml Salzsäure (1:1), einigen Tropfen Flußsäure (für 10—15 mg Legierung genügt 1 Tr.) sowie 3 kleinen Stückchen Antimonmetall (siehe unten) versetzt. Unter Durchleiten von CO_2 kocht man 1 Std am Rückfluß, spült den Kühler mit wenig CO_2-gesättigtem Wasser aus und kühlt die Lösung auf 10—20° C ab. Nach Entfernen des Kolbens spült man den Schliff mit CO_2-gesättigtem Wasser und titriert nach Zugabe von 5 Tr. Stärkelösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd mit 0,005 n Jodlösung (angesetzt mit frisch dest. Wasser, durch welches einige Stunden Stickstoff geleitet worden ist) bis zur Blaufärbung. Ein Blindwert wird in analoger Weise bestimmt. — Die zur Reduktion geeigneten *Antimonstückchen* stellt man her, indem man handelsübliches Antimon in einem kleinen Graphittiegel über mäßiger Flamme aufschmelzt (Schmelze mit Holzkohle bedecken), in kleine Kokillen von etwa 40 mm Durchmesser ausgießt und später in 30—40 mm lange Stücke bricht. — 10 Beleganalysen an synthetischen Lösungen bzw. Zirkoniumlegierungen zeigen die Brauchbarkeit der Methode.

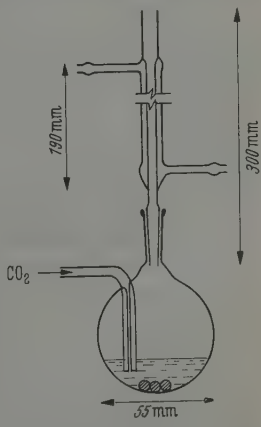

Abb. 1. Apparatur nach Huber, Chase und Center

[1] Chemist-Analyst **47**, 41 (1958). Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio (USA). — [2] Analyst **73**, 377 (1948). H. Garschagen

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Die quantitative Bestimmung von Rohfett in Rohdrogen kann nach Y. Okazaki[1] mit Hilfe der Capillaranalyse durchgeführt werden. Zur Analyse wird der Xylolextrakt der Rohdrogen verwendet. Die Capillaradhäsion ist vom Fettgehalt der Xylollösungen abhängig. Ist y die Steighöhe und x die Konzentration der Rohfette im Extrakt, so läßt sich die Beziehung zwischen beiden durch die Gleichung $y = 2^{m-n/x}$ ausdrücken.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 684—686 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Kohchi Public Health Lab. (Japan). K. Machner

Über die therapeutisch verwendeten Salpetersäureester und ihre quantitativen Bestimmungsmöglichkeiten berichten P. Frauch und A. Bürgin[1]. Verff. haben eine Auswahl der bekannteren Bestimmungsmethoden einer vergleichenden Prüfung unterzogen und an Hand von Reinsubstanzen auf ihre Anwendbarkeit, Genauigkeit, Reproduzierbarkeit, sowie auf Störungsmöglichkeiten durch Spaltprodukte (NO_2^-, NO, N_2, NH_3), Arzneistoffe (Purinbasen, Phenobarbital, Alkaloide) und Hilfsstoffe (Milchzucker) untersucht. Diejenigen Methoden, welche auf alkalischer Verseifung oder auf der Bestimmung von Ammoniak nach saurer oder alkalischer Hydrolyse beruhen, sind mit methodischen Fehlern behaftet und deshalb im allgemeinen nicht empfehlenswert (mit Ausnahme der Diazotierungsmethode, die sich jedoch auch nur zur Bestimmung von Nitroglycerin bei gleichzeitiger Verwendung eines Standards eignet). Zur Bestimmung von Reinstoffen wird

die potentiometrische Redox-Titration mit Eisen(II)-sulfatlösung empfohlen. Für Arzneipräparate kommen nach geeigneter Extraktion des Wirkstoffes die colorimetrischen Nitrierungsreaktionen und gegebenenfalls die Bestimmung der Alkoholkomponente in Frage. Einzelheiten mögen im Original eingesehen werden.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 527—546 (1958). Univ. Bern (Schweiz).
K. Machner

Zur Sichtbarmachung von Barbituraten bei der Papierchromatographie benutzen V. Jokl und E. Janečková[1] die Zwikker-Reaktion. Das getrocknete Chromatogramm wird etwa 20 sec in die Pyridin-Kupferlösung (0,2 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ + 2 g Pyridin mit Wasser auf 100 ml verdünnt) getaucht, etwa 30 sec mit einer größeren Wassermenge gewaschen und 1 min in frisch bereitete 0,001 m ÄDTA-lösung getaucht. Nach Entfernung der überschüssigen Feuchtigkeit zwischen Filterpapier legt man das Chromatogramm für etwa 20 sec in 0,25%ige wäßrige Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminat. Es entstehen braune Flecken auf nur ganz schwach gefärbtem Untergrund. 10 μg Barbiturat können auf diese Art noch nachgewiesen werden. Positive Reaktion geben noch Thiobarbiturate und Uracile. Die 1-Alkylderivate reagieren nicht. Von Begleitstoffen der Barbiturate in Arzneimitteln stören nicht: Antipyrin, Amidopyrin, Phenacetin, Bromadal, Bromisoval, Atophan, Papaverin, Codein, Atropin, Ephedrin und Purinalkaloide. Das Imprägnieren des Papiers mit Pufferlösungen stört ebenfalls nicht.

[1] Československ. Farmaz. **7**, 397—398 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Pharmaz. Fakultät Brno (Brünn) (ČSR). Z. Stejskal

Sulfapyridin, Sulfaisoamidin und Sulfadiazin lassen sich nach J. D. Voorhies und R. N. Adams[1] an der rotierenden Platinelektrode bei stetig gesteigerter Stromstärke (1,3 μA/min) quantitativ an anodischen Stufen bestimmen, deren Halbstufenpotentiale im p_H-Bereich 1—9 (Britton-Robinson-Pufferlösung) bei + 0,75 bis + 1,05 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode liegen. Gearbeitet wird in der früher beschriebenen Apparatur[2]. Man elektrolysiert gegen eine Bleiamalgam-Bleisulfat-Elektrode mit 1 m Schwefelsäure als Brückenlösung. Das Potential der rotierenden Platinelektrode (1 cm Draht von 1 mm Stärke, 600 U/min) wird gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen bzw. registriert. Mit dem Schreiber kann außerdem das Polarogramm aufgenommen werden. Die Platinelektrode wird nach jeder Messung 2—3 min in Dichromatschwefelsäure gereinigt. Gehalte von $4 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-1} m lassen sich mit einem Fehler von $\pm$ 1—3% analysieren. In Blutfiltraten oder Harn macht sich der Grundstrom stark störend bemerkbar.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 346—350 (1958). Univ. Princeton, N. J. (USA). — [2] Adams, R. N., u. J. D. Voorhies: Anal. Chemistry **29**, 1690 (1957); vgl. diese Z. **163**, 125 (1958). K. Cruse

Zur Bestimmung von Prednison in Tabletten empfehlen H. P. Deys und J. A. C. van Pinxteren[1] eine polarographische Methode. — *Arbeitsweise.* Die Probe (1 Tablette) wird mit 2,00 ml 96%igem Äthanol kurze Zeit (2 min) unter Rückfluß erhitzt (Kühlrohr). Man kühlt ab, versetzt mit 2,00 ml Essigsäure-Natriumacetatpuffer (p_H 5), leitet 10 min einen gleichmäßigen Stickstoffstrom durch die Lösung und polarographiert unverzüglich von — 1,0 bis — 1,5 V (die Polarogramme sollen bei 20° C aufgenommen werden, andernfalls ist eine Temperaturkorrektur anzuwenden). Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Die Genauigkeit der Methode ist mit $\pm$ 1% angegeben.

[1] Pharmac. Weekbl. **93**, 760—765 (1958) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Rijksuniv. Utrecht (Niederlande). K. Machner

Antibiotica. *Für die Wertbestimmung von Antibiotica (Bacitracin, Chlortetracyclin, Neomycin, Oxytetracyclin, Tetracyclin und Tyrothricin)* beschreiben M. Vuilleumier und L. Anker[1] ein mikrobiologisches Verfahren, das auf dem Prinzip des Zylindertestes beruht. Als Mikroorganismus dient ein beliebiger Stamm von Sarcina lutea. Für des in Wasser schwer lösliche Thyrothricin wird eine etwas abgeänderte Arbeitsweise empfohlen. Das turbidimetrische Verfahren hat sich als zu subtil und kompliziert für Pharmakapöezwecke erwiesen.

[1] Pharmac. Acta. Helvetiae **33**, 621—633 (1958). Eidgenöss. Pharmakopöelab. Bern (Schweiz). A. Kurtenacker

Für die nichtwäßrige Titration der Basen und Hydrochloride der Tetracyclin-Antibiotica (T-A) in pharmazeutischen Zubereitungen haben F. Yokoyama und L. G. Chatten[1] folgende Verfahren ausgearbeitet: *Reine T-A.* Man löst 50 mg des T-A unter Rühren in einer Mischung von 49 ml Nitromethan und 1 ml Ameisensäure, gibt 5 ml Benzol, 1 ml 6%ige Quecksilber(II)-acetatlösung in Eisessig und 0,1 ml Mischindicator (0,1 g Methylenblau + 0,2 g Chinaldinrot in 100 ml abs. Methanol) zu und titriert mit 0,05 n Perchlorsäurelösung in Dioxan bis zum Farbumschlag in Grün. 1 ml 0,05 n Perchlorsäure entspricht 25,77 mg Chlortetracyclinhydrochlorid, 24,85 mg Oxytetracyclinhydrochlorid, 23,02 mg Oxytetracyclin-Base, 24,05 mg Tetracyclinhydrochlorid und 22,22 mg Tetracyclin-Base. — *Kapseln oder Tabletten.* Man pulvert 20 Tabletten, wägt eine 50 mg T-A entsprechende Menge in ein Becherglas, übergießt mit einem Gemisch aus 24 ml Nitromethan und 1 ml Ameisensäure, löst unter Rühren, filtriert, wäscht den Filterrückstand mit 25 ml Nitromethan und verfährt weiter wie angeführt. — *Einreibungen.* Man wägt eine 50 mg T-A entsprechende Probe ab, versetzt mit 2 ml Ameisensäure, 50 ml Nitromethan und 40 ml Benzol, erwärmt auf dem Wasserbad bis zur gleichmäßigen Dispersion der Salbe, gibt nochmals 10 ml Benzol zu und titriert nach Zusatz von 1 ml Hg-Lösung und 0,1 ml Mischindicator auf Grün. Enthält die Salbe außerdem Polymyxin B-sulfat, so muß die benzolische Lösung filtriert werden. — *Injektionslösungen.* Man spült den Inhalt einer 250 mg T-A enthaltenden Ampulle mit einem Gemisch aus 45 ml Nitromethan und 5 ml Ameisensäure aus, rührt 30 min, filtriert, ergänzt das Filtrat mit Nitromethan auf 100 ml, entnimmt einen aliquoten Teil, der 50 mg T-A entspricht, verdünnt diesen mit Nitromethan auf 50 ml und verfährt weiter wie beschrieben. — *Suppositorien.* Die 200—250 mg T-A entsprechende Zahl von Suppositorien löst man unter Erwärmen in 50 ml Benzol, läßt unter Rühren abkühlen, filtriert durch ein Glassinterfilter und wäscht mit 50 ml Benzol nach. Dann füllt man das Glasfilter mit Nitromethan und 2 ml Ameisensäure, läßt die Mischung zur Benzollösung laufen und ergänzt mit Nitromethan auf 200 ml. Einen 50 mg T-A entsprechenden Anteil der Lösung titriert man nach Zusatz weiterer 5 ml Benzol wie beschrieben.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 548—553 (1958). Dep. Nat. Health Welfare, Ottawa, Ont. (Kanada). K. Söllner

Die spektrophotometrische Bestimmung von Dihydrodesoxystreptomycin (DDS) neben wenig Dihydrostreptomycin (DS) führen Ha. Ikeda und Hi. Ikeda[1] durch. Da sich die UV-Absorption von DDS im Gegensatz zu derjenigen von DS nur geringfügig mit der Konzentration ändert, kann von dem Absorptionswert eines 10—15 mg DDS enthaltenden Gemisches ein konstanter Mittelwert von 0,079 abgezogen werden, bevor man die Menge DS aus der Absorption bei 265 mμ ermittelt. Der Rest der Einwaage ist dann DDS. — *Arbeitsweise.* 13—15 mg des Gemisches werden mit 2 ml Wasser in ein Reagensglas (28×120 mm) gegeben, mit 2 ml 0,5 n Schwefelsäure aus einer Bürette versetzt und 2 Std im kochenden Wasserbad unter Rückfluß (Luftkühler von 45 cm Länge) erhitzt. Man kühlt ab,

füllt in einem 25 ml-Meßkolben (im Original irrtümlich 52 ml-Meßkolben) auf und mißt die Absorption bei 265 mμ gegen eine gleichbehandelte Blindprobe im Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, mit 1 cm-Quarzküvetten. Vom Extinktionswert zieht man 0,079 ab und ermittelt den Gehalt an DS aus einer Standardkurve, die man mit Dihydrostreptomycinsulfatlösung aufstellt. Den Gehalt an DDS erhält man durch Substraktion des DS-Wertes von der Einwaage. — Die untersuchten Gemische, die durch Reduktion von Streptomycin mit amalgamiertem Aluminium erhalten wurden, bestanden zu 80—99% aus DDS.

[1] J. Sci. Res. Inst. (Tokyo) **51**, 234—241 (1957). MARGOT ZIMMERMANN

Eine weitere Bestimmungsmethode für Dihydrodesoxystreptomycin geben K. TSUJI und HI. IKEDA[1] an. Nach Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird mit α-Naphthol eine violettrote Färbung erhalten, die colorimetrisch ausgewertet werden kann. Strepto- und Dihydrostreptomycin verursachen eine geringfügige Abnahme der Färbung. Bei Anwendung von 3 mg α-Naphthol je Bestimmung sollen nicht mehr als 0,4 mg der Sulfate dieser Verbindungen anwesend sein. Liegt wenig DDS neben großen Mengen der anderen Verbindungen vor, so stellt man sich zweckmäßig die Standardlösung mit entsprechenden Zusätzen her. — *Ausführung.* Zu 1 ml der Probelösung gibt man in einem Reagensglas (18 × 220 mm) 3 ml Wasser und 1 ml 1 n Salzsäure, erhitzt 20 min im kochenden Wasserbad unter Rückfluß (Luftkühler), kühlt und fügt 10 ml α-Naphthol-Reagenslösung (siehe unten) dazu. Bei nochmaligem Erhitzen im Wasserbad bildet sich innerhalb von 5 min die Färbung aus. Nach 20 min kühlt man auf Raumtemperatur ab, füllt auf 20 ml auf und mißt die Absorption dieser Lösung bei 533 mμ in 1 cm-Küvetten gegen Wasser. Eine Eichkurve wird mit DDS-Sulfatlösung aufgestellt. — *α-Naphthol-Reagenslösung.* 30 mg α-Naphthol (oder 1 ml 3%ige alkoholische Lösung) löst man in 10 ml Natronlauge, gibt 20 ml Phosphatpufferlösung (17,8 g $Na_2HPO_4 \cdot 2\ H_2O$ oder 35,8 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ in 800 ml Wasser gelöst, mit Natronlauge auf p_H 11,5 eingestellt, auf 1 l aufgefüllt) dazu und verdünnt auf 100 ml. Die Lösung ist täglich frisch zu bereiten.

[1] J. Sci. Res. Inst. (Tokyo) **51**, 242—246 (1957). MARGOT ZIMMERMANN

Das polarographische Verhalten der Tetracyclin-Antibiotica und einiger ihrer Abbauprodukte hat D. DOSKOČILOVÁ[1] mit Rücksicht auf die Möglichkeit der analytischen Bestimmung dieser Stoffe eingehend untersucht. Alle geprüften Stoffe, nämlich *Chlortetracyclin, Oxytetracyclin, Tetracyclin, Anhydrochlortetracyclin, Anhydrotetracyclin, Isochlortetracyclin, Aureomycinsäure* und *Desdimethylaminoaureomycinsäure* werden an der tropfenden Quecksilberelektrode in Phosphat-Acetatpufferlösungen in 2 Stufen reduziert. Die erste Stufe wird der Reduktion am Kohlenstoff 1, die zweite der Reduktion des konjugierten Systems am 11. und 12. Kohlenstoffatom zugeschrieben. Bei der quantitativen Bestimmung der Tetracyclin-Antibiotica ist nur die Gesamthöhe des Grenzstroms maßgebend, da nur diese der Konzentration des Antibioticums genau proportional ist. Die Abbauprodukte der Antibiotica sind meist auch polarographisch aktiv und können stören. Die Störung wirkt sich oft in einer Änderung des Höhenverhältnisses der beiden Reduktionsstufen aus. Es ist daher notwendig, außer dem Gesamtstrom, der zur Ermittlung der Konzentration dient, auch das Verhältnis der beiden Reduktionsstufen zu messen. Das Verhältnis soll mit dem entsprechenden Höhenverhältnis bei dem reinen Standardpräparat unter denselben Bedingungen verglichen werden. Abweichungen bedeuten, daß Abbauprodukte anwesend sein können. Aus der Deformation der Feinstruktur der Wellen kann man auf die Anwesenheit von Verunreinigungen, z. B. Magnesiumsalzen, schließen.

[1] Pharmazie **13**, 548—555 (1958). Forsch.-Inst. f. Antibiotica, Roztoky bei Prag (ČSR). A. KURTENACKER

4. Analyse von biologischem Material

Die Bestimmung von Natrium im Knochen durch Neutronen-Aktivierungsanalyse neben der großen Menge an Calcium beschreiben R. Druyan, Th. G. Mitchell und E. R. King[1]. Das Natrium bildet bei der Behandlung mit Neutronen im Atomkern-Reaktor Natrium-24 mit der Halbwertszeit von 15 Std, während vom Calcium in merklicher Menge wegen der Wirkungsquerschnitte für die Neutronenabsorption nur das Calcium-49 mit einer Halbwertszeit von 8 min gebildet wird. Bei einer 10 min langen Bestrahlung mit 10^{12} Neutronen/cm^2/sec werden von 1 g Knochen (etwa 0,2 mval Na und 8 mval Ca) ungefähr 12 μC ^{24}Na und 190 μC ^{49}Ca gebildet. Die ^{24}Na-Aktivität ist nach 2 Std auf 10,8 μC und die von ^{49}Ca auf 0,08 μC abgefallen. ^{42}K, ^{38}Cl und ^{32}P werden in vernachlässigbaren Mengen gebildet. Man verwendet zur quantitativen Natriumbestimmung die Fläche unter dem 2,7 MeV-peak im γ-Spektrum. — *Ausführung.* Man verascht 2,1—2,9 g Knochen 12 Std lang bei etwa 315° C, löst den Rückstand in 6 n Salpetersäure und bringt einen aliquoten Teil, der 15 Gew.-% der Probe enthält, in einem Polyäthylenbeutel in den Reaktor. Es ist auch möglich 0,3—1,8 g des getrockneten Knochens im Polyäthylenbeutel in den Reaktor zu bringen. Neben der Probe wird eine gewogene Menge an Kochsalz im Polyäthylenbeutel als Vergleichsprobe mit in den Reaktor gebracht. Nach der 10 min langen Bestrahlung im Reaktor läßt man die Proben 3 Std liegen und bestimmt dann mit einem Scintillationszähler die γ-Aktivität in den Proben und im Kochsalz-Vergleich. Die entstandenen γ-Aktivitäten bei 2,7 MeV in der Probe und im Kochsalz-Vergleich verhalten sich wie die Impulse/min, wenn beide zur gleichen Zeit nach der Aktivierung gezählt werden.

[1] J. Lab. clin. Med. **52**, 304—308 (1958). U.S. Naval. Hosp., Bethesda, Md. (USA). Klaus Brodersen

Über die Bestimmung von Magnesium in roten Blutkörperchen berichten R. Carubelli, W. O. Smith und J. F. Hammarsten[1]. Angewendet wird ein modifiziertes Verfahren nach Zak u. Mitarb.[2], bei dem die Summe Calcium + Magnesium gegen Eriochromschwarz T und Calcium gegen Murexid photometrisch mit ÄDTA titriert wird. — *Ausführung.* 1 Teil Blut wird mit 2 Teilen Wasser überschichtet. Nachdem die Pipette mit der überstehenden Lösung ausgespült worden ist, werden weitere 2 Teile Wasser und 1 Teil 20%ige Trichloressigsäure zugesetzt und nach 5 min wird das Gemisch 5 min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, mit 1 Teil 25%iger Kaliumrhodanidlösung auf 3 Teile Blutfiltrat versetzt. Nach Zugabe von 2 Teilen Amylalkohol wird das Eisen als Rhodanidkomplex extrahiert. Die Extraktion mit Amylalkohol wird wiederholt und die alkoholische Phase verworfen. Je 3 ml Filtrat, entsprechend 0,375 ml Blut werden a) mit 3 ml 0,4 n Natronlauge und 0,25 ml Murexidlösung versetzt und b) mit 3 ml ammoniakalischer Pufferlösung und 0,20 ml Eriochromschwarz T-Lösung versetzt. Die Bestimmung erfolgt nach der von Zak gegebenen Vorschrift. Zur *Untersuchung des Plasmas* wird 1 Teil mit 4 Teilen Wasser und 1 Teil 20%iger Trichloressigsäure versetzt, zentrifugiert und filtriert. Je 3 ml entsprechend 0,50 ml Plasma werden, wie vorstehend beschrieben, auf Calcium und Magnesium untersucht. Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] J. Lab. clin. Med. **51**, 964—967 (1958). Univ. Oklahoma City (USA). — [2] Zak, B., W. M. Hindman u. M. Fisher: Amer. J. clin. Pathol. **26**, 1081 (1956). H. Zimmer

Eine Mikrobestimmung von Thorium in verschiedenen organischen Materialien, wie *Muscheln, Korallen, Pflanzen,* beschreibt S. Higashi[1]. Als colorimetrisches

Reagens dient eine 0,1%ige Lösung von o-Arsonophenylazo-chromotropsäure. Die ermittelten Thoriumgehalte liegen zwischen 0,07—5 μg Thorium/g.

[1] Jap. Analyst **7**, 441—444 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan). H. Zimmer

Als Methode zur automatischen, schnellen, genauen und empfindlichen Titration von Chlorid in biologischem Material verwenden E. Cotlove, H. V. Trantham und R. L. Bowman[1] die coulometrische Erzeugung von Silberionen an Silberelektroden bei konstanter Stromstärke und die amperometrische Endpunktsanzeige an Silberelektroden bei 0,14—0,25 V Spannung. Beschrieben wird auch ein Gerät für die Analyse nach dieser Methode, das sehr einfach zu handhaben ist. Es kann mit 1,5 mA für 0,25—3 μval, mit 6 mA für 1—12 μval und mit 24 mA für 4—50 μval Chlorid titriert werden entsprechend den Erzeugungsgeschwindigkeiten für Silberionen von 64, 16 und 4 sec/μval. Zur Titration werden 0,1 ml Plasma oder Urin mit 4 ml 0,1 n Salpetersäure, 10% Eisessig und 4 Tr. einer 0,6%igen, mit Thymol (0,01%) konservierten Gelatinelösung versetzt. Gewebestücke werden am besten 24 Std in Wasser extrahiert (Raumtemperatur), etwa vorhandene Sulfhydrylgruppen werden vor der Titration mit Wasserstoffperoxyd oxydiert. 0,25 μval werden noch erfaßt, der mittlere Fehler liegt bei 0,5%.

[1] J. Lab. clin. Med. **51**, 461—468 (1958). Nat. Heart Inst. Bethesda, Md. (USA). K. Cruse

Zur Bestimmung des Bromidspiegels in kleinsten Serummengen haben H. S. Jones und M. L. Terry[1] eine polarographische Methode ausgearbeitet. — *Vorschrift.* 0,5 ml Serum werden benötigt. Zu je 0,1 ml Normalserum wird 1 ml $2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $5 \cdot 10^{-4}$ n Kaliumbromidlösung und 1 ml 12%ige Natriumwolframatlösung zugefügt, dann auf 9 ml, zuletzt mit 1 ml 2,4 m Phosphorsäure auf 10 ml aufgefüllt. Entsprechend werden zu analysierende Serumproben vorbereitet. Nach 10—15 min (Absetzen des Proteins) wird 5 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Der Diffusionsstrom an der gegen die Quecksilbersulfatelektrode geschalteten Quecksilbertropfelektrode (m = 1,5 mg/sec, t = 3,4 sec bei — 0,230 V) wird bei — 0,230 V gemessen und aus mehreren Messungen gemittelt. Mit Hilfe der Vergleichsproben kann dann linear auf den gesuchten Gehalt interpoliert werden, da der Diffusionsstrom bei 0,02—0,1 mval Bromid/l auch neben 1 mval Chlorid/l linear mit dem Bromidgehalt steigt und bei Chloridgehalten von 0,8—1,2 mval/l der Polarographierlösung vom Chloridgehalt nur unbedeutend beeinflußt wird. Für Bromidgehalte von 1—10 mval/l liegt der mittlere Fehler bei ± 0,04 mval/l.

[1] J. Lab. clin. Med. **51**, 609—615 (1958). General Hospital, Boston, Mass. (USA). K. Cruse

Über eine Gesamt-Jodbestimmung im Blutserum berichten H. Spitzy, M. Reese und H. Skrube[1]. Man schließt 0,5 ml des Blutserums mit Schwefelsäure-Chromsäuregemisch ohne Cer(IV)-sulfat als Katalysator auf, reduziert die entstandene Jodsäure mit phosphoriger Säure und isoliert das Jod aus der Veraschungslösung durch Isothermdiffusion in Natronlauge. Bei der Isothermdiffusion müssen die Schichtdicke der Veraschungslösung, der Druck, die Temperatur, die Diffusionsdauer und die Alkalivorlage konstant gehalten werden. Das im Alkali gebundene Jod wird auf Grund der Katalyse der Cer(IV)-sulfat/Arsenigsäurereaktion bestimmt. Die Standardabweichung der Methode beträgt ± 0,002 μg. — *Ausführung.* Zunächst müssen alle bei der Bestimmung verwendeten Glasgeräte 10 min mit heißer Chromschwefelsäure und nach Abspülen mit Leitungswasser mit heißer, 5%iger Lauge gereinigt werden. Man spült anschließend mit Leitungs- und dann mit bidest. Wasser. Die Veraschungskölbchen und die Diffusionsapparatur

(Abb. im Original) werden zuerst in einem Trichloräthylenbad, dann mit heißer 5%iger Lauge, und nach Abspülen auch noch in heißer Chromschwefelsäure gereinigt und mit bidest. Wasser gespült. — Man behandelt jetzt 0,5 ml des zu untersuchenden Blutserums in einem Veraschungskölbchen mit 2 ml bidest. Wasser, 6 ml 83%iger Schwefelsäure und 0,6 ml 60%iger Chromsäurelösung unter Zusatz eines Siedesteinchens innerhalb 40 min bei steigender Temperatur von 130° bis 210° C. Nach dem Abkühlen in Eiswasser setzt man 1 ml 60%ige phosphorige Säurelösung zu, so daß jetzt insgesamt 7 ml im Kölbchen sind. Inzwischen verteilt man 200 μl 10%ige Natronlauge auf etwa 20 mg Quarzglaswolle in dem Vorlagelöffel. Die Schliffe der Diffusionsapparatur werden mit Siliconpaste P (Wacker) gefettet und der Vorlagelöffel in den mittleren Teil der Diffusionsapparatur eingesetzt. Jetzt wird das Veraschungskölbchen aus dem Eisbad entnommen und so in den mittleren Teil der Diffusionsapparatur eingesetzt, daß der bauchige Teil mit der Lösung nach unten kommt. Man evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe, dreht das Veraschungskölbchen im Schliff um 180°, achtet auf vollständiges Auslaufen der Veraschungslösung und läßt waagerecht mindestens 12 Std bei 50° C stehen. — Zur katalytischen Jodbestimmung wird die Natronlauge auf der Quarzglaswolle im Vorlagelöffel mit heißem, bidest. Wasser in einen 5 ml-Meßkolben übergeführt. Man füllt nach dem Abkühlen mit Wasser zur Marke auf, gibt 0,4 ml 0,15 n arsenige Säurelösung zu, stellt in ein Wasserbad von genau 40° C, nimmt nach 14 min 45 sec aus dem Wasserbad, versetzt mit 0,5 ml 0,045 n Cer(IV)-sulfatlösung, stellt das Kölbchen nach Verschließen bei 15 min 20 sec in das Wasserbad zurück, entnimmt es nach 29 min 45 sec und photometriert bei 430 mμ in 2 cm-Zellen genau 30 min nach dem ersten Einstellen in das Wasserbad. Die Eichkurve ist gekrümmt und wird mit Jodlösungen bekannten Gehaltes für 0—0,1 μg nach der gleichen Arbeitsvorschrift angefertigt. Eine Berücksichtigung des Blindwertes ist notwendig. — Zur *Bestimmung des eiweißgebundenen Jods* versetzt man 0,5 ml Serum mit 2,5 ml bidest. Wasser und 0,25 ml 68%iger Trichloressigsäurelösung und läßt 10 min stehen. Dann zentrifugiert man, wäscht 2 mal mit den gleichen Mengen an Trichloressigsäurelösung und Wasser, versetzt die Fällung mit 2 ml bidest. Wasser und arbeitet weiter wie oben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 488—509. Paracelsus-Inst., Bad Hall und Univ. Graz (Österreich). KLAUS BRODERSEN

Bestimmung von Meprobamat in Urin. E. S. HARRIS und J. J. REIK[1] berichten über eine Halbmikromethode zur Bestimmung von Meprobamat (2-Methyl-2-n-propyl-1,3-n-propandiol-dicarbaminat) in Urin, indem dieses mit verdünntem Alkali hydrolysiert wird (Zersetzung der Carbaminsäure in CO_2 und NH_3). Das gebildete Ammoniak wird dann colorimetrisch mit Neßler-Reagens bestimmt. — *Arbeitsweise.* 10 ml Urin werden in einem Scheidetrichter mit 5,0 ml 0,2 m Phosphatpufferlösung (p_H 7,4) versetzt und zweimal mit je 30 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden auf 5—10 ml eingeengt und auf eine Säule (6 × 100 mm) von Filtrierpapierpulver gegeben. Dieses Pulver wird mit Äther angeschwemmt und auf eine Schicht Glaswolle in das Chromatographierrohr eingefüllt. Es muß darauf geachtet werden, daß keinerlei Wasser mit auf die Säule kommt. Der Extraktbehälter wird zweimal und schließlich die Säule einmal mit je 5 ml trockenem Äther nachgewaschen. Das Gesamteluat wird in einem Röhrchen (15 × 150 mm) zur Trockne verdampft. Dann gibt man 2 ml 1 n Natronlauge zu und verschließt mit einem durchbohrten Stopfen. Durch diesen ragt ein in einem Winkel gebogenes Glasrohr, das durch einen Stopfen in ein ähnliches Röhrchen bis fast zum Boden reicht. In letzterem befinden sich 4,0 ml 0,75 n Schwefelsäure. Die alkalisierte Probe wird genau 10 min im siedenden Wasserbad erwärmt, dann abgekühlt. Nach Entfernung des Verbindungsrohres wird dieses mit einigen Tropfen Wasser abgespült und die saure Lösung mit der alkalischen gemischt. Hierbei wird

das aus der Hydrolyse gebildete Natriumcarbaminat zu CO_2 und NH_3 zersetzt. Nach Auffüllen auf 12,0 ml werden davon 2,0 ml mit 7,0 ml Wasser und 1,0 ml Neßler-Reagenslösung gemischt. Nach 5 min wird die Färbung im Photocolorimeter mit Filter 50 ausgemessen. Zum Vergleich dient eine Meprobamatlösung in Urin. Zuerst werden Meprobamatlösungen in Wasser mit einem Gehalt von 0,6; 1,2 und 2,4 mg/ml hergestellt. Von diesen Lösungen werden Verdünnungen 1 : 10 mit meprobamatfreiem Urin hergestellt, so daß die Gehalte 0,06, 0,12 und 0,24 mg/ml betragen. Durch diese Vergleichslösung wird ein Korrekturfaktor erspart, da im Urin nur 75% der zugesetzten Menge wiedergefunden werden. Die Analysenergebnisse stimmen mit denen aus IR-Messungen gut überein.

[1] Clin. Chemistry **4**, 241—245 (1958). Wyeth Inst. Med. Res., Radnor, Pa. (USA).
B. Rossmann

Aminosäuren. Als *Laufmittel zur papierchromatographischen Trennung der Aminosäuren und einiger ihrer Derivate* empfehlen J. M. Calvo und A. S. Ruiz[1] den organischen Anteil des Zweiphasensystems aus Essigsäureäthylester-Pyridin-Wasser (2 : 1 : 2). Mit diesem Laufmittel haben die Verff. im aufsteigenden Verfahren auf Whatman-Papier Nr. 1 nach etwa 21stündiger Entwicklung und Anfärbung mit Ninhydrin folgende R_f-Werte gemessen: *Glycin* 0,30; *β-Alanin* 0,35; *D,L-Methionin* 0,60; *L-Tyrosin* 0,61; *L-Prolin* 0,46; *L-Asparaginsäure* 0,24; *L-Asparagin* 0,26; *L-Glutaminsäure* 0,32; *L-Lysin* 0,25; *D,L-Lysin* 0,25; *D,L-α-Alanin* 0,44; *D,L-Serin* 0,37; *L-Valin* 0,53; *D,L-Valin* 0,53; *D,L-Leucin* 0,65; *D,L-Isoleucin* 0,65; *D,L-Threonin* 0,43; *D,L-Dioxyphenylalanin* 0,57; *Thyramin* 0,78; *L-Arginin* 0,29; *D,L-Histidin* 0,27; *D,L-Prolin* 0,47; *β-2-Thienylalanin* 0,63. — Die R_f-Werte sind unabhängig davon, ob die freien Aminosäuren oder deren Hydrochloride eingesetzt werden. Für die zugehörigen Ninhydrinfärbungen sind die Farbindexziffern angegeben.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 1557—1564 (1957). Inst. Espagnol Physiol. Biochim. und Centre Exp. Froid, Madrid (Spanien). H. Hartkamp

Zur raschen Trennung der Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin voneinander und von anderen, in *Caseinhydrolysaten* vorkommenden Aminosäuren arbeiten M. M. Tuckerman, R. A. Osteryoung und F. C. Nachod[1] auf einem aus zwei verschiedenen Ionenaustauscherpapieren zusammengesetzten Papierbogen (Amberlite IR-120, Na^+-Form und Amberlite IRC-50, H^+-Form)[2]. Die einander um 2 mm überlappenden Papierstreifen werden mit Cellophan-Klebeband aneinander befestigt. Als Laufmittel dient eine Natriumacetatpufferlösung von p_H 5,2. Die zu trennenden Komponenten durchlaufen von der Startlinie aus zunächst das 2,5 cm breite IR-120-Gebiet und laufen dann in dem IRC-50-Papier mit mehr oder weniger geänderten Geschwindigkeiten weiter. Die Verff. berechnen unter Annahme gleicher Fließgeschwindigkeit des Laufmittels für beide Papiere (20 cm/Std) aus den auf den einzelnen Papiersorten gemessenen R_f-Werten bzw. aus den Laufgeschwindigkeiten der Aminosäuren (Tabellen im Original) die Fleckenlagen für ein zusammengesetztes Chromatogramm („Tandem-Chromatogramm") bei vorgegebenen Dimensionen, Steighöhe und Laufzeit. Die gemessenen Werte stimmen mit den berechneten bei geringer Streuung gut überein. Phenylalanin und Tyrosin werden gut voneinander sowie von dem langsamer laufenden Lysin und dem schneller laufenden Leucin getrennt. Die beiden letzten werden nach Ausweis der densitometrischen Registrierkurven von zahlreichen anderen Aminosäuren überlagert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 251—255 (1958). Rensselaer Polytechn. Inst., Troy, N. Y. (USA) und Sterling-Winthrop Res. Inst., Rensselaer, N. Y. (USA). — [2] Über die theoretischen Grundlagen dieser Arbeitsweise vgl. Tuckerman, M. M., R. A. Osteryoung u. F. C. Nachod: Anal. chim. Acta **18**, 249 (1958).
H. Specker

Zum Nachweis der schwefelhaltigen Aminosäuren (Methionin, Cystein) und ihrer Peptide (Glutathion) in Eiweißhydrolysaten haben O. Mikeš und V. Holeyšovský[1] eine neue Technik, die *diagonale Chromatographie* und die *diagonale Elektrophorese* entwickelt. Die diagonale Chromatographie benutzt die Arbeitsweise der zweidimensionalen Papierchromatographie mit dem gleichen Lösungsmittel, jedoch wird das in der ersten Richtung erhaltene Chromatogramm vor der Chromatographie in der zweiten Richtung mit einem Oxydationsmittel behandelt, das nur einen Bestandteil, in diesem Fall das Methionin selektiv (zu Methioninsulfon) oxydiert. Während sich die Flecken der unverändert gebliebenen Aminosäuren bei der Chromatographie in der zweiten (senkrechten) Richtung in einer Diagonale anordnen, fällt das Methioninsulfon mit seinem abweichenden R_f-Wert aus der Reihe und ist leicht zu identifizieren. Es gelingt auf diese Art, kleine Mengen Methionin neben Valin sicher nachzuweisen. Das Verfahren kann beschleunigt werden, wenn man für den zweiten Lauf die Rundfilterchromatographie benutzt. Die diagonale Papierelektrophorese beruht auf ähnlichem Prinzip. Sie kann zum Nachweis von Cystein im Aminosäurengemisch dienen. — *Ausführung.* In die Ecke eines Quadrates Whatman-Papier Nr. 4 (15×15 cm) wird in der Entfernung etwa 1,5 cm von beiden Rändern eine Grundlösung der Aminosäuren (je 1 mg von Arginin, Glycin, Alanin und Leucin in 0,25 ml Wasser) aufgebracht und nach dem Trocknen noch die Lösung von Methionin (1 mg in 0,5 ml Wasser mit 0,5% von Thiodiglykol als Antioxydans) zugegeben. Nach neuerlichem Trocknen wird mit der oberen Phase des Gemisches n-Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) aufsteigend chromatographiert. Dann wird das Papier herausgenommen, getrocknet, um 90° gedreht und 30 min den Dämpfen von Perameisensäure (4 ml 80%ige Ameisensäure + 1 ml 26%iges Wasserstoffperoxyd) in der Chromatographierkammer ausgesetzt. Man trocknet und vollendet die aufsteigende Chromatographie mit dem oben angegebenen Lösungsmittel. Nach der Trocknung entwickelt man das Chromatogramm mit Ninhydrin. Die ganze Arbeit dauert etwa 5—6 Std. Aus durchgeführten Konzentrationsversuchen geht hervor, daß die Oxydation zu Methioninsulfon bei kleinen Methioninkonzentrationen (1 und 5 μl) quantitativ, bei größeren (10, 20 und 40 μl) zu etwa 75% verläuft; in den beiden Fällen reicht jedoch der oxydierte Teil zum qualitativen Nachweis weitgehend aus. — *Diagonale Elektrophorese.* In die Mitte eines Quadrates Whatman-Papier Nr. 1 (46×46 cm) werden 5 μl der Lösung von Aminosäuren (je 1 mg Cystein, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Threonin, Hystidin, Arginin und Lysin in 0,5 ml Wasser) und etwa 0,1 μM von Glutathion und 0,05 μM Cystin aufgebracht. Dann wird die absteigende Elektrophorese[2] im Pyridin-Essigsäure-Puffer (4 ml Pyridin + 1 ml Essigsäure auf 1 l Wasser) bei p_H 5,6 durchgeführt (Spannung 1500 V, Intensität etwa 15—20 Milliamp., Dauer etwa 80 min). Nach der Trocknung wird die durch einen vorhergegangenen Versuch festgestellte Zone der gesuchten schwefelhaltigen Komponenten mit Perameisensäure besprüht, 30 min im chromatographischen Schrank untergebracht, dann getrocknet, um 90° gedreht und die zweite absteigende Elektrophorese unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Glutathion oxydiert sich teilweise schon beim Trocknen, Cystin dagegen erst durch die Einwirkung von Perameisensäure; beide sind jedoch von der Diagonale der anderen Aminosäuren abgetrennt. — Der Nachweis von Methionin kann auch durch ein elutionsoxydatives Verfahren vorgenommen werden. Dazu schneidet man aus dem trockenen, in der ersten Richtung (absteigend) erhaltenen Chromatogramm die vorher ermittelte Zone von Valin aus; diese Streifen eluiert man mit 0,5—1 ml Wasser, dampft die Eluate ein und oxydiert durch Lösen des Rückstandes in 0,2 ml Perameisensäure von Raumtemperatur; nach mehrmaligem Verdünnen mit Wasser und wiederholtem Abdampfen bis zur Trockne löst man den Rückstand in möglichst wenig Wasser und bringt die so entstandene Lösung neben dem

Standard (Methioninsulfon) auf Whatman-Papier Nr. 4 zur Durchführung der zweiten absteigenden Chromatographie im gleichen Lösungsmittelgemisch, bei der man das Methioninsulfon nachweist.

[1] Chem. Listy **51**, 1497—1500 (1957) [Tschechisch]. Chem. Inst., Akad. Wiss. Prag (ČSR). — [2] Mikeš, O.: Chem. Listy **51**, 138 (1957); vgl. diese Z. **166**, 459 (1959).
M. Hřivnáč

Zur Bestimmung von Aminosäuren mit Thiol- und Disulfidgruppen in denaturiertem und proteinfreiem Serum oder in Serumhydrolysaten verwendet D. B. Coult[1] die Polarographie mit einem Kathodenstrahlpolarographen (K 1000, Southern Instruments Ltd.). 1 ml Serumprobe wird zuvor mit 2 ml Wasser verdünnt 10 min auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von 2 ml 20%iger Lösung von o-Mercaptobenzoesäure wird filtriert. 2 ml des Filtrats werden dann in 3 ml 0,05 n Salzsäure aufgenommen, mit Stickstoff durchperlt und bei positiv wachsendem Potential der Tropfelektrode gegen die Bodenelektrode polarographiert. Zur Hydrolyse wird 1 ml Serum in 20 ml 5 n Salzsäure 8 Std am Rückfluß zum Sieden erhitzt und nach Verdünnen auf 200 ml polarographiert, gegebenenfalls mit bekanntem Zusatz an Aminosäure. — Auch *Penicillin* läßt sich so bestimmen, wenn es zuvor zur Umwandlung in Penicillamin nach J. E. Page[2] mit 0,1 n Natronlauge behandelt und mit einem Überschuß 0,1 n Salzsäure erwärmt wird. In allen Fällen ist die Spitzenhöhe der Konzentration direkt proportional. 1 μA Spitzenhöhe ist 27,5 μg Aminosäure je Milliliter äquivalent (für *Cystin*). 1 μg bis 1 mg/ml sind bestimmbar. Ähnliche Resultate werden für *Cystein*, *Homocystein*, *Homocystin*, *Glutathion*, *oxydiertes Glutathion* und für *Penicillamin* erhalten. Thiol- und Disulfid-Gruppe sind neben einander bestimmbar, nicht aber zwei verschiedene Thiolgruppen. Angewendet wird die Methode zur Beobachtung des Reaktionsablaufs zwischen Senfgas und Aminosäure.

[1] Analyst **83**, 422—425 (1958). Chem. Def. Exp. Establ., Porton Down, Salisbury, Wilts. (England). — [2] Analyst **73**, 197 (1948).
K. Cruse

Serumelektrophorese. Die *papierelektrophoretische Analyse von Blutserum* führt zu Ergebnissen, die mit Messungen nach der Tiselius-Methode und mit solchen der Fraktionierung nach C. F. Cohn und W. Q. Wolfson[1] übereinstimmen, wenn der Veronalpufferlösung (pH 8,6, Ionenstärke 0,075) nach J. J. Downs, E. Geller, K. D. Lunan und L. T. Mann jr.[2] 0,2% Sterox-SE (ein Polyäthylenthioäther der Fa. Monsanto Chemical Co., St. Louis) zugesetzt wird. In Messungen nach der Methode von Durrum[3] wird 16 Std bei 80 V elektrolysiert, mit Bromphenolblau gefärbt und im Analytrol-Densitometer ausgewertet. Der Sterox-Zusatz bewirkt eine verbesserte Auffächerung, zugleich wird eine Proteinzone (U-Protein) zwischen den Zonen des α_2- und β-Globulins, eine weitere zwischen β- und γ-Globulin erkennbar (U′-Protein). In der γ-Globulinzone wird eine mit höherem Sterox-Zusatz verzögert wandernde β-Lipoproteinzone festgestellt. U- und U′-Protein wurde in 80 von 100 verschiedenen Serumanalysen gefunden. Analysen von 49 verschiedenen Sera werden nach den drei Methoden verglichen.

[1] J. Lab. clin. Med. **33**, 367 (1948). — [2] J. Lab. clin. Med. **51**, 317—320 (1958). Army Med. Lab., New York, N. Y. (USA). — [3] Jencks, W. P., E. L. Durrum u. M. R. Jetton: Biochemic. J. **60**, 205 (1955); vgl. diese Z. **156**, 394 (1957).
K. Cruse

N. Ressler, N. A. Nelson und H. D. Oster[1] führen die *Serumelektrophorese in einem Flüssigkeitsfilm aus mit Agar viskos gemachter Pufferlösung* auf einer Kunststoff-Folie als Unterlage aus. Nach der Elektrolyse kann der Film leicht getrocknet und die entstandene durchsichtige Folie densitometrisch untersucht

werden. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 0,1 mm starke Vinylfolie mit poliert glatter Oberfläche wird mit etwas Mineralöl als Zwischenschicht auf Glasplatten aufgelegt und ringsum mit Glasstreifen gehalten und mit Kollodium angeklebt. Als Zuleitung zu den Trögen mit Pufferlösung (0,03 m Veronal, p_H 8,6) und Elektroden werden Doppel-Filterpapierstreifen (Whatman Nr. 17, gedämpft) aufgelegt. Dann wird der Flüssigkeitsfilm gegossen, der aus Pufferlösung mit 0,13% Agar besteht. 200 ml werden für die Fläche von 45 × 62,5 cm (0,17 ml/cm²) benötigt, die für 12 Parallelbestimmungen ausreicht. Die Lösung wird noch warm (60° C) aufgegossen, in den noch warmen Film wird die Probe mittels Filterpapierstreifen eingetragen. Nach Abdecken mit einem an der Unterseite einer Glasplatte gehaltenen feuchten Papier wird 4,5 Std elektrolysiert und direkt anschließend mit einer Infrarotlampe getrocknet. Der getrocknete Film wird (auf der Vinylfolie) 30 min mit Bromphenolblaulösung (0,1%) mit 10% Sublimat gefärbt, dann 3 min in 1%iger Essigsäure gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet, schließlich wird 10 min in 10%ige Essigsäure mit 1% Natriumacetat getaucht und wieder getrocknet. Wichtig ist, daß die Vinylfolie plan liegt, daß das Niveau der Pufferlösung dem des Films gleicht, daß der Film sofort verwendet, bei der Elektrolyse abgedeckt und unmittelbar anschließend an die Elektrolyse getrocknet wird. Die die Auffächerung bestimmenden Faktoren werden diskutiert.

[1] J. Lab. clin. Med. **51**, 623—629 (1958). Wayne County General Hosp., Eloise, Wash. (USA). K. Cruse

Für die elektrophoretische Trennung von Hämoglobinen und von Serumproteinen haben B. Zak und T. L. Jarkowski[1] eine Schnellmethode beschrieben, die im wesentlichen in einer Erhöhung der Feldstärke an einer verkürzten Strecke einer mit Agar (0,15%) verfestigen Pufferlösung (Veronal, p_H 8,6, Ionenstärke 0,05) in der früher angegebenen Versuchsanordnung[2] besteht. Mit 250 V wird an der 10 cm langen (7,5 cm breiten) Strecke 30—45 min elektrolysiert (50—60 mA), direkt anschließend mit Infrarotstrahler getrocknet. 16 Hämoglobin- oder 4 Serum-Proben können gemeinsam verarbeitet werden.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 494—496 (1958). Wayne State Univ. und Receiv. Hosp., Detroit, Mich. (USA). — [2] Zak, B., u. K. M. Sun, Amer. J. Clin. Pathol. **29**, 69 (1958). K. Cruse

Über die Bestimmung von Adrenalin und verwandten Verbindungen auf Papierchromatogrammen berichtet G. L. Ellman[1]. Durch Anwesenheit von Oxydantien wird bei der Äthylendiaminreaktion zwar nicht die Qualität der fluorescierenden Verbindungen verändert, aber ihre Menge vergrößert, wodurch es zu einer Steigerung dieser sehr empfindlichen Reaktion auf Adrenalin kommt. Es lassen sich noch 0,03 μg Adrenalin nachweisen bzw. bestimmen. — *Ausführung.* Man chromatographiert 40 Std auf Whatman-Papier Nr. 1 mit tert. Butanol-Ameisensäure-Wasser (40 : 1 : 10), so daß das Mittel abtropfen kann. Nach dem Trocknen besprüht man mit einer 5%igen wäßrigen Äthylendiaminlösung, die 0,1% Kaliumcyanoferrat(III) enthält (einige Wochen haltbar) oder mit der gleichen Aminlösung, die aber als Oxydans Jod in einer Konzentration von 0,01 n enthält (wenige Tage haltbar). Zur quantitativen Bestimmung taucht man das Chromatogramm zunächst in eine 1%ige Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff und ehe es vollständig trocken ist, in eine 1%ige Lösung von Äthylendiamin in Isopropanol. Man trocknet 5 min bei 50° C und wertet die Fluorescenz in UV-Licht nach einer der üblichen Methoden aus.

[1] Nature (London) **181**, 768—769 (1958). The Dow Chem. Co., Midland, Mich. (USA). E. Müller, Würzburg

Für die fluorometrische Bestimmung von Adrenalin (I) und Noradrenalin (II) in wäßrigen Lösungen hat S. Roston[1] das folgende Verfahren ausgearbeitet: In zwei Reagensgläser A und B gibt man je 2 ml der bis zu 10 μg I und II enthaltenden zu analysierenden Lösung, versetzt mit je 1 ml 1 m Natriumacetatpuffer von p_H 5,5 und mit 0,1 ml 0,25%iger wäßriger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und läßt 5 min lang bei 25° C stehen. Inzwischen beschickt man ein Reagensglas (1) mit 0,75 ml 5 n Natronlauge und 5,9 ml Wasser, ein zweites (2) mit 0,25 ml Ascorbinsäurelösung (8 mg/ml) und ein drittes (3) mit 4 ml der gleichen Ascorbinsäurelösung, 0,75 ml 5 n Natronlauge und 2,15 ml Wasser. Zur Ermittelung von II gießt man den Inhalt von 1 rasch in Glas A, mischt intensiv und fügt nach 30 sec den Inhalt von Glas 2 zu. Um I zu bestimmen, mischt man den Inhalt von B mit dem von 3. Von beiden Reaktionsansätzen bestimmt man nach 5 min langem Stehen in einem Farrand Optical Co-Fluorimeter Modell A mit Fisher Nr. 365 als erstem und Wratten Nr. 57 (grün) als zweitem Filter die Intensität der Fluorescenz, wobei man für die Ablesungen die gleiche Küvette benützt (X = Wert für I, Y = Wert für II). Auf die gleiche Weise behandelt man Standardlösungen von I und II und ermittelt außerdem noch die Fluorescenzintensität von 1 mμ I (= K). Für die Messung der Leerwerte löst man 2 mg bzw. 32 mg Ascorbinsäure in je 2 ml der Testlösung und gibt dann die Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung sowie die übrigen Reagentien zu. Zur Berechnung der Konzentrationen der gesuchten Substanzen dienen die Gleichungen: $I = (X - 0{,}51\ Y)/0{,}98\ K$ und $II = (Y - 0{,}04\ X)/0{,}42\ K$ (Diagramme und Tabellen im Original).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1363—1366 (1958). U.S. Army Med. Res. Lab., Fort Knox, Ky. (USA). K. Söllner

T. B. B. Crawford und W. Law[1] bestimmen *Adrenalin und Noradrenalin getrennt und zusammen als Sympathin in Ratten- oder Menschenurin*, indem sie diesen über eine Ionenaustauschersäule laufen lassen und dann mit einer fluorimetrischen Methode die Mengen ermitteln. — *Arbeitsweise.* Als Ionenaustauscher wird eine Säule von Amberlite IRC-50 (H) verwendet, deren Höhe je nach der angewandten Urinmenge verschieden ist (11—21 cm). Die Säule wird mit 0,2 n Natriumphosphatlösung auf ungefähr p_H 7 gepuffert. Der in 24 Std gesammelte Urin wird mit 0,5 bzw. 5 ml 2 n Schwefelsäure konserviert. Zu 10 ml Rattenurin oder 50—100 ml Menschenurin wird als Antioxydans Ascorbinsäure (1 mg/ml) zugesetzt. Man verdünnt die Lösung mit der doppelten Menge Wasser, stellt mit 2 n und 0,5 n Natronlauge auf p_H 7 ein, gibt die Lösung auf die Säule und spült mit 25 ml 0,02 n Natriumphosphatpufferlösung (p_H 7) und 25 ml Wasser nach. Das auf der Säule adsorbierte Sympathin wird mit 2 n Schwefelsäure unter Nachwaschen mit 0,01 n Schwefelsäure eluiert. Das Eluat (20—40 ml) wird mit 2 n Natronlauge auf p_H 3,5 gebracht. Bei geringen Gehalten wird das Sympathin durch Zentrifugieren mit der doppelten Menge Äthanol-Aceton (1 : 1) angereichert. Nach Stehen über Nacht bei 5° C wird zentrifugiert, der Niederschlag 2 mal mit 5 ml Äthanol-Aceton-Gemisch ausgewaschen und die Lösung im Vakuum bei höchstens 35° C eingedampft. Der Trockenrückstand dient zur fluorimetrischen oder biologischen Bestimmung. Will man Adrenalin oder Noradrenalin einzeln bestimmen, so müssen diese papierchromatographisch getrennt werden[2]. — *Zur fluorimetrischen Bestimmung* dient die Lösung des Rückstandes in 3 ml Wasser. 1 ml verdünnt man mit 0,4%iger $NaH_2PO_4 \cdot 2\ H_2O$-Lösung auf 4 ml und versetzt mit 1 ml 1%iger Na_2HPO_4-Lösung. Der p_H-Wert soll jetzt bei 6,5 liegen. Mit 50 mg Mangandioxyd wird 30—35 sec geschüttelt. 1 ml Filtrat wird mit 0,02 ml 0,5%iger Ascorbinsäurelösung und 0,2 ml 20%iger Natronlauge versetzt. Danach wird sofort die Fluorescenz in Abständen von $^1/_2$ min registriert. Eine 2. Probe von 1 ml versetzt

man zuerst mit Natronlauge, erst nach 20 min mit Ascorbinsäurelösung und mißt dann die Fluorescenz. Die letzte Probe dient als Blindprobe. — Die Summe der Einzelbestimmungen von Adrenalin und Noradrenalin in reinen Lösungen stimmt mit dem Sympathinergebnis überein. Von zugesetztem Adrenalin oder Noradrenalin in Urin wurden 82 ± 6% wiedergefunden. Bei Zugabe einer Mischung konnten jedoch nur 51 ± 6% gefunden werden. Bei der Papierchromatographie kann Dopamin [2-(3′,4′-dihydroxyphenyl)-äthylamin] stören, da es mit dem R_f-Wert von 0,44 nahe dem des Adrenalins von 0,5 liegt.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **10**, 179—188 (1958). Univ. Edinburgh (Schottland). — [2] Crawford, T. B. B., u. Outschoorn: Brit. J. Pharmacol. **6**, 8 (1951).

B. Rossmann

Eine Methode zur papierchromatographischen Trennung der Gesamtlipoide des Blutserums geben M. Cormier und P. Jouan[1] an. Durch geeignete Laufmittel gelingt die Auftrennung bei zweimaliger, aufsteigender Chromatographie. — *Ausführung.* Die nach J. L. Delsal[2] extrahierten und in Chloroform gelösten Fettstoffe (3 mg) trägt man auf 15×40 cm-Streifen Whatman-Papier Nr. 1 auf, das mit Kieselsäure homogen imprägniert wird. Bei 25° C läßt man 8 Std mit Äther-Petroläther-Aceton (2 : 100 : 50) laufen, wodurch die Phosphatide (R_f 0,05) von den Glyceriden und Sterinen (R_f 0,90—1,00) getrennt werden. Die Areale mit dem hohen R_f-Wert schneidet man aus, extrahiert mit Chloroform, engt ein und trägt auf einen zweiten Streifen gleicher Art auf. Man läßt 5 Std bei 25° C mit Äther-Petroläther-Heptan (4 : 50 : 50) laufen und erhält eine Trennung in Cholesterin (R_f 0,10), Triglyceride (R_f 0,50) und übrige Sterine (R_f 0,70). Das Sichtbarmachen sämtlicher Partner erfolgt nach B. Swahn[3] durch Eintauchen für 1 Std in eine Lösung von 1 g Sudan-Schwarz in 1000 ml Alkohol von 60° Bé, Waschen mit Alkohol von 50° Bé und Lufttrocknung. Die Phosphatide färbt man nach E. Chargaff, C. Levine und C. Green[4] mit Phosphormolybdänsäure und die Sterine nach Č. Michalec[5] mit Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure an.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 171—176 (1958). Fac. Med. Pharmac., Rennes (Frankreich). — [2] Bull. Soc. Chim. biol. **26**, 99 (1944); **36**, 1329 (1954). — [3] Scand. J. clin. Lab. Invest. **4**, 198 (1952). — [4] J. biol. Chemistry **175**, 67 (1948). — [5] Biochim. biophysica Acta **19**, 187 (1956).

E. Müller, Würzburg

Eine einfache Methode zur Isolierung und Reinigung der Gesamtlipoide aus tierischen Geweben beschreiben J. Folch, M. Lees und G. H. Sloane Stanley[1]. Eine von Folch u. Mitarb.[2] entwickelte Methode, nach der Gewebe mit Chloroform : Methanol (2 : 1) homogenisiert und die Lipide aus dem Filtrat durch Zufügen der 5fachen Menge Wasser von den nichtlipiden Substanzen abgetrennt werden, wird dahingehend modifiziert, daß statt Wasser eine Salzlösung (0,003 m Calcium- oder Magnesiumchloridlösung oder 0,05 m Natrium- oder Kaliumchloridlösung) verwendet wird. Es genügt das 0,2fache des Extraktvolumens. Der Verlust an Lipiden, der bei der ursprünglichen Methode dadurch verursacht wird, daß das Wasser im Extrakt vorhandene Mineralsalze auswäscht, wodurch sich die Verteilung der Lipoide in den beiden Phasen ändert, wird durch die Verwendung von Salzlösung vermieden.

[1] J. biol. Chemistry **226**, 497—509 (1957). McLean Hosp., Res. Lab., Waverley und Harvard Med. School, Boston, Mass. (USA). — [2] Folch, J., S. Arsove u. J. A. Meath: J. biol. Chemistry **191**, 833 (1951).

Ursula Baumann

Über die qualitative Bestimmung von Phosphatiden durch Papierchromatographie berichten U. Beiss und O. Armbruster[1]. Den Verff. ist es gelungen, im aufsteigenden Verfahren reproduzierbare R_f-Werte bei guter Trennung auf

nichtimprägnierten Papieren zu erhalten. Das ist zu erreichen mit den Lösungsmittelsystemen: A. Diisobutylketon-Methylisobutylketon-Methyläthylketon-Chloroform-98%ige Ameisensäure-Wasser (30:26:20:110:30:3); B. Tetrahydrofuran-Diisobutylketon-Wasser (45:5:6); C. Diisobutylketon-98%ige Ameisensäure-Wasser (40:15:2); D. Diisobutylketon-Methylisobutylketon-Methyläthylketon-98%ige Ameisensäure-Glycerin (30 : 20 : 25 : 10 : 3); E. Tetrahydrofuran-Äther-Wasser (60:15:10). Im allgemeinen kommt man für ein- und zweidimensionale Chromatographie mit A und B aus. Die Papiere 2043b Mgl und 2045 G (Schl. & Sch.) haben sich gut bewährt. Die Flecken macht man mit der Kombinationsfärbung durch Ninhydrin/Dipikrylamin/Rhodamin B sichtbar, was neben den R_f-Werten eine Identifizierung ermöglicht. Man chromatographiert nach guter Sättigung der Atmosphäre im Dunkeln. Variationsmöglichkeiten sind ausführlich beschrieben und die Ergebnisse mit 20 Testsubstanzen in einer Tabelle zusammengestellt.

[1] Z. Naturforsch. **13b**, 79—84 (1958). E. Müller, Würzburg

Steroide. *Die Bestimmung von Steroidalkoholen* mit Essigsäureanhydrid-^{14}C nach V. P. Hollander und J. Vinecour[1] ist zum quantitativen Nachweis von Oxysteroiden in kleinsten Mengen geeignet. Das Steroidgemisch bzw. der steroidhaltige Extraktrückstand wird mit Essigsäureanhydrid-^{14}C (ESA-^{14}C) acetyliert. Die markierten Acetate werden mit Trägeracetaten bekannter Menge verdünnt und nun mit diesen chromatographisch aufgetrennt. Aus der spezifischen Aktivität der gereinigten Steroidacetate im Vergleich zu der des eingesetzten ESA-^{14}C läßt sich die ursprüngliche Steroidmenge berechnen. — *Arbeitsweise. 1. Versuche mit Cortison* (I). 0,2—3 μg I wurden in 10 μl trockenem Pyridin gelöst und mit 40 μl einer Lösung von 2% ESA-^{14}C in Benzol versetzt. Nach dem Verschließen des Röhrchens wurde über Nacht stehen gelassen und dann die Lösungsmittel und das überschüssige ESA-^{14}C im Vakuum über Schwefelsäure entfernt. Nun gab man eine bekannte Menge inaktives I-acetat (etwa 200 μg) zu, löste in wenig Äthylacetat und wusch die Lösung je 2mal mit 2%iger Natriumhydrogencabonatlösung, 0,1 n Salzsäure und Wasser und chromatographierte das Gemisch in Toluol-Propylenglykol nach A. Zaffaroni und R. B. Burton[2]. Das I-acetat wurde im UV-Licht lokalisiert, ausgeschnitten, mit Äthylalkohol eluiert, in Äthylacetat aufgenommen, das Eluat mit Wasser gewaschen und nochmals in dem von I. R. Bush[3] angegebenen System mit Benzol-Methanol-Wasser (4 : 2 : 1) chromatographiert. Das von diesem Chromatogramm eluierte I-acetat wurde nun quantitativ bestimmt und seine Radioaktivität gemessen. Die ursprünglich vorhandene I-Menge (X, in μg) errechnet sich nach $X = AC/BD$ (im Original AC/ED). A = gemessene Aktivität, B = Steroidacetatgehalt im selben Volumen, C = Menge des zugefügten inaktiven Trägers (in diesem Versuch C = totale Steroidmenge, da ursprünglicher Gehalt zu vernachlässigen ist), D = spezifische Aktivität des verwendeten ESA-^{14}C. Diese wurde bestimmt durch Umsatz von 100 μg I mit ESA-^{14}C und Reinigung des I-acetats wie oben, aber ohne Träger-I-acetat. — *2.* Ein Gemisch von I, Corticosteron (II), Dehydroepiandrosteron (III) und Androsteron (IV) wurde auf analoge Weise behandelt. Da sich die Acetate von III und IV im Zaffaroni-System nicht trennten, mußten sie nachher gemeinsam mit Perbenzoesäure behandelt werden. Das Epoxyd des III-acetats konnte dann von dem unveränderten IV-acetat in Petroläther-Methanol-Wasser (100 : 85 : 15) getrennt werden. Die quantitative Bestimmung wurde hier mit Zimmermann-Reagens durchgeführt. — *3.* 2 ml eines heparinisierten menschlichen Plasmas wurden mit 10 ml isotonischer Salzlösung verdünnt und 3mal mit 6 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformextrakte wusch man mit 0,5 Volumen 0,1 n Natronlauge und 0,5 Volumen Wasser. Der Extraktrückstand wurde zwischen 20 ml Petroläther und 70%igem Methanol verteilt und die Methanolphase

eingedampft. Den Rückstand löste man in Alkohol, verfuhr wie unter 1) und setzte die interessierenden Steroidacetate als Träger zu. Im allgemeinen wurden bei Zusatzversuchen zu hohe Werte erhalten, weshalb empfohlen wurde, vor der Acetylierung eine Säulenchromatographie einzuschalten. — Die Arbeit enthält eine genaue Beschreibung der Synthese von ESA-^{14}C aus $BaCO_3$-^{14}C.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1429—1431 (1958). Univ. Charlottesville, Va. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **193**, 749 (1951). — [3] Biochemic. J. **50**, 370 (1951); vgl. diese Z. **137**, 440 (1952/53). H. PELZER

Die Absorptions- und Fluorescenzspektren von Corticosteron, Hydrocortison, Cortison, Tetrahydrocortison und Tetrahydrohydrocortison werden von J. W. GOLDZIEHER und P. K. BESCH[1] von 210—600 mμ bzw. 400—675 mμ untersucht. Corticosteron, Hydrocortison und Cortison haben in Polyphosphorsäure ein starkes Absorptionsband bei 290—295 mμ. Dieses Band wird der Δ^4-3-Ketokonfiguration zugeschrieben. Die Extinktion dieses Bandes vermindert sich, wenn die Probe vorher auf 100° C erhitzt wird. Dafür entstehen neue Banden bei 380—390 und 460—480 mμ. Die Tetrahydroderivate des Cortisons und Hydrocortisons haben bei Zimmertemperatur bei 290—295 mμ kein Absorptionsband, dagegen ein schwaches Maximum bei 390—400 mμ; Tetrahydrohydrocortison besitzt ein Maximum bei 500 mμ. Auch die Spektren der Hydroderivate ändern sich grundlegend, wenn die Proben vorher auf 100° C erhitzt werden. — Die Fluorescenzspektren werden in Schwefelsäure (60—90%) Polyphosphorsäure und Phosphorsäure (85%) untersucht. Die Intensität der Fluorescenz ist bei den gemessenen Cortisonen mit Ausnahme des Corticosterons (Polyphosphorsäure!) in Schwefelsäure am stärksten. Sie ist aber abhängig von der Konzentration der Schwefelsäure, der Entwicklungszeit und der Temperatur der Vorbehandlung. Als Erregerlicht wird die Hg-Linie 436 mμ verwendet, die Fluorescenz im Maximum bei 525 mμ gemessen. Die Arbeit enthält keine Analysenvorschriften und beschränkt sich auf allgemeine Betrachtungen für eine analytische Verwendbarkeit der Fluorescenz der Cortisone in konz. Säuren.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 962—967 (1958). Dep. Endocrinol., San Antonio, Tex. (USA). H. SPECKER

Einen Beitrag zur Methode der *papierchromatographischen 17-Ketosteroidbestimmung in Harn* publizieren J. BARROLLIER und J. HEILMANN[1]. Durch Verwendung eines neuen Lösungsmittelsystems und durch Direktbestimmung der getrennten 17-Ketosteroide (17-KS) durch Anfärbung mit Zimmermann-Reagens wird dieses Verfahren stark vereinfacht. — *Arbeitsweise.* Whatman-Papier Nr. 1 wird in Dimethylformamid (DFA) gebadet und zwischen weichem Filterpapier abgelöscht. Innerhalb der nächsten 5 min trägt man ein Test-Steroidgemisch und den eingedampften Harnextrakt nach Lösung in 0,1—0,5 ml Methylenchlorid auf das Papier auf und hängt sofort in den Chromatographiekasten. Als mobile Phase dient DFA-gesätt. Cyclohexan/reines Cyclohexan 4 : 1. Es wird 3 mal hintereinander absteigend chromatographiert; man läßt dazwischen jeweils das Cyclohexan kurz an der Luft verdunsten. Nach der 3. Chromatographie wird etwa 15 Std bei 70° C in einem ventilierten Trockenschrank getrocknet. Dann färbt man die ganzen Streifen mit Zimmermann-Reagenslösung (96%iger unvergällter Alkohol, 2%ige Lösung von m-Dinitrobenzol in unvergälltem Alkohol und 50%ige wäßrige Kalilauge werden frisch im Verhältnis 5 : 5 : 2,5 gemischt) an, schneidet nach dem Trocknen (2 min bei 80° C) die getrennten Fraktionen aus und eluiert 3 mal mit je 5 ml Benzol-Methanol-Eisessig (10 : 10 : 1). Dabei wird jedesmal kurz aufgekocht. Aus dem auf diese Weise wieder aufgespaltenen Farbkomplex kann das 17-KS nach einer der üblichen Methoden quantitativ bestimmt werden. Die Verff. empfehlen

hierfür die Zimmermann-Bestimmung in der Modifikation nach H. LANGECKER[2] (photometrisch bei 520 mμ). Bei Versuchen mit den Testsubstanzen *Dehydroepiandrosteron, Androsteron* und *Ätiocholanol-(3α)-on-(17)* (je 20—300 μg) werden mit dem beschriebenen Verfahren 100—104% (Mittelwerte) wiedergefunden, bei einem mittleren Fehler von ± 9—14%. Da bei der Chromatographie der 11-oxygenierten 17-KS die Harnchromogene stark stören, wird hier eine Vorreinigung mit Girard T-Reagens vorgeschlagen.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **309**, 221—225 (1957). Schering AG., Westberlin. — [2] Biochem. Z. **325**, 16 (1953). H. PELZER

Eine kritische Untersuchung über die Methoden zur Bestimmung von Pregnan-3α,17α,20α-triol (I) im menschlichen Harn wurde von A. M. BONGIOVANNI und W. R. EBERLEIN[1] durchgeführt. Alle heute bekannten Verfahren zur Bestimmung dieses Steroids, das bei Nebennierenhyperplasie stark erhöht im Harn ausgeschieden wird, wurden in ihrer Brauchbarkeit für Reihenuntersuchungen verglichen: Messung des Schwefelsäure-Chromogens, Chromsäure- und Perjodoxydation zu Acetaldehyd und 17-Ketosteroid, Anwendung der Kober-Reaktion auf I und Messung der Fluorescenz in Äthanol-80%iger Schwefelsäure nach Zugabe von 65%iger Schwefelsäure. Alle diese Bestimmungen wurden vor und nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxyd ausgeführt, um die Störung von Fremdsubstanzen zu ermitteln. Ähnliche Vergleiche waren möglich bei der Vorreinigung durch Girard-Reagens T. Auch wurde die hydrolytische Spaltung des im Harn vorliegenden Glucuronids genau untersucht. — Aufgrund dieser sehr eingehenden Versuchsreihen empfehlen die Verff. für klinische Reihenuntersuchungen das Schwefelsäure-Chromogenverfahren. Hierbei werden 86,5—92,0% einer dem Harn zugesetzten I-Probe wiedergefunden. — *Arbeitsweise.* 10 ml eines 24 Std-Harns werden mit 1 ml 1 m Acetatpufferlösung (p_H 4,5) und mit 5000 E β-Glucuronidase versetzt und 24 Std bei 37° C inkubiert. Dann extrahiert man 3 mal mit je 10 ml Dichlormethan, wäscht die vereinigten organischen Phasen 2 mal mit 10 ml 0,1 n Natronlauge und 2 mal mit 10 ml Wasser. Hierauf bläst man mit einem Luftstrom bei 40—50° C zur Trockne. Den Extraktrückstand löst man in 10 ml Benzol, bringt diese Lösung auf die Säule und wäscht mit 20 ml Benzol nach. Dann folgen 40 ml 2,0%iges Äthanol in Benzol und schließlich 30 ml 6,0%iges Äthanol in Benzol. Dieses letzte Eluat wird bei 50° C im Luftstrom zur Trockne gebracht. Letzte Reste von Benzol entfernt man durch Lösen in 2,0 ml absol. Äthanol und erneutes Eindampfen. Zum Rückstand fügt man 10 ml konz. Schwefelsäure und mißt nach 30—120 min die Extinktionen bei 390, 410, 425, 440 und 470 mμ. Eine Standardprobe (10—40 μg) soll wenn möglich mitgemessen werden. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Allen-Korrektur[2]: $E_{\text{korr.}} = E_{240\ m\mu} - (E_{410\ m\mu} + E_{470\ m\mu})/2$. E = Absorption; $E_{\text{korr.}}$ = korrigierte Absorption; für I ist $E_{\text{korr.}}^{1\%}{}_{1\ cm} = 485$. Die Schwankungsbreite bei Doppelbestimmungen (3—200 μg/10 ml Harn) beträgt 1,3%. — *Bereitung des Adsorbenses.* Aluminiumoxyd wird bei 400° C aktiviert und dann mit 3,65—3,85% Wasser versetzt und homogen geschüttelt. Dieses Adsorbens wird in Benzol in das Chromatographierohr (⌀ 4—6 mm) bis zu einer Höhe von 7 cm eingeschlämmt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 388—393 (1958). Children's Hosp., Univ. Philadelphia, Pa. (USA). — [2] ALLEN, W. M.: J. clin. Endocrinol. **10**, 71 (1950). H. PELZER

Cholsäurederivate. G. JOHANSSON, K. J. KARRMAN und A. NORMAN[1] haben die früher beschriebene Methode[2] zur chromatographischen Analyse mit Hochfrequenz[3] auf eine laufende Registrierung der Impedanzänderung des Eluats umgestellt und zur Analyse von Cholsäurederivaten herangezogen. Das Eluat durchfließt die 70 mm lange Rohrzelle von 6 mm Weite, die bei einer Glaswandstärke von

nur 0,3 mm bei den in Frage kommenden Leitfähigkeiten der Eluate besonders empfindlich anzeigt. Die Zelle wird außen über ihre ganze Länge von den halbkreisförmigen Kondensatorbelägen als Elektroden umschlossen und ist mit Kugelschliff an die Chromatographiersäule (13 × 500 mm) angeschlossen, die mit 4,5 g Hyflo-Supercel (hydrophob) gefüllt ist. Ausgeführt werden Trennungen nach G. A. Howard und A. J. P. Martin[4] mit Wasser oder wäßrigem Methanol als mobiler und mit bei 23° C äquilibrierten Mischungen organischer Medien als stationärer Phase. Die *Trennung von Taurocholsäure, Glykocholsäure* und *Glykodesoxycholsäure*, auch die von *Glykodesoxy-, Glykolitho-* und *Litho-Cholsäure*, sowie schließlich die von *Taurodesoxy-* und *Taurolithocholsäure* läßt sich nach dieser Methode einwandfrei durchführen, wenn nicht zu große Strömungsgeschwindigkeiten (nicht über 0,3 ml/min) verwendet und Entmischungen in der Meßzelle vermieden werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1397—1400 (1958). Univ. Lund (Schweden). — [2] Karrman, K. J., u. G. Johansson: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1573; vgl. diese Z. **158**, 237 (1957). — [3] Vgl. Baumann, F., u. W. J. Blaedel: Analyt. Chemistry **28**, 2 (1956); vgl. diese Z. **152**, 439 (1956). — [4] Biochemic. J. **46**, 532 (1950). K. Cruse

Zur quantitativen Bestimmung von Cardenolid- und Digitanolverbindungen benutzt K. Repke[1] die *m-Dinitrobenzol-Reaktion*, aber nicht wie seither in äthanolischer sondern in pyridinischer Lösung. Dadurch wird eine 3—7fach höhere Empfindlichkeit und eine Stabilisierung der Farbsalze erreicht. Aus der Geschwindigkeit der Farbsalzbildung, den Absorptionsspektren und der Beständigkeit gegen Lauge und Säure kann auf die Konstitution geschlossen werden. Vor allen Dingen lassen sich so die Positionen der Hydroxylgruppen am Steroidkern bestimmen. Mit der Methode ist die chemische Wertbestimmung von Herzglykosid-Präparaten möglich, für galenische Digitalispräparate wird sie aber abgelehnt. Aus der Geschwindigkeit der Farbsalzbildung, die für die untersuchten Verbindungen ermittelt wird, sind Rückschlüsse auf Verunreinigungen möglich. Weil die Absorptionsmaxima in der Nähe der Hg-Linie 578 mμ liegen, kann die Messung mit einem einfachen Filtergerät ausgeführt werden. Die Reinigung der Reagentien ist angegeben. Das Reagens besteht aus einer 5%igen Lösung von m-Dinitrobenzol in trockenem Pyridin, die im Verhältnis 20 : 1 mit 0,05 n Natronlauge versetzt wird. Zur Untersuchung werden 0,01 ml einer pyridinischen Lösung der betreffenden Verbindung in ein 5 ml Reagensglas mit Schliff oder in eine 2 ml-Küvette pipettiert. Dazu gibt man unter Umschütteln genau 2,00 ml Reagens. Nach Erreichen der maximalen Farbtiefe bei 25° C wird zur Unterbrechung der Reaktion 0,05 ml einer 0,2 n pyridinischen Borsäurelösung zugegeben. Dadurch wird die Zersetzung des roten Alkalifarbsalzes erreicht. Die Messung geschieht gegen das in gleicher Weise behandelte Reagens. Als Reaktionszeit wird die Zeit gerechnet, die vom Zufließen des Reagenses bis zum Zumischen der Borsäurelösung verstrichen ist. Die maximalen Zeiten sind in einer Tabelle aufgeführt. Für Serienuntersuchungen genügt eine vereinfachte Ausführungsform, indem man die gelösten Verbindungen nacheinander mit 2,00 ml einer 0,5%igen pyridinischen m-Dinitrobenzollösung und 0,1 ml 0,05 n Natronlauge versetzt und die Zeit auf 5 min verkürzt. Hierbei ist jedoch die Beständigkeit der Farbsalze gegenüber Lauge und Säure geringer. — Für die quantitative Bestimmung von Glykosiden mit 2-Desoxyzuckern hat sich die Xanthydrol-Reaktion[2] als vorteilhaft erwiesen.

[1] Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **234**, 147—163 (1958). Dtsch. Akad. Wiss., Berlin. — [2] Pesez, M.: Ann. pharmac. franc. **10**, 104 (1952). B. Rossmann

Eine Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit von Insulin (von Rindern, Kälbern und Schweinen) beschreiben J. Bouman und J. D. H. Homan[1]. Bekannte papierchromatographische Verfahren[2] mit auf- oder absteigender Arbeitsweise werden auf die Zirkularchromatographie[3] angewendet. Eine bekannte Standardprobe läuft gleichzeitig mit den zu untersuchenden Substanzen. Die Endbestimmung wird spektrophotometrisch[4] bei 595 mμ durchgeführt, wobei die unbekannten Proben gegen die Standardsubstanz gemessen werden. Die so erhaltenen Ergebnisse weichen nicht wesentlich von den aus Tierversuchen erhaltenen ab, vor allem bei einer Wirksamkeit über 19 I.E./mg einer wasserfreien Probe. Für weniger reine Proben empfiehlt es sich einen ähnlichen Standard zu verwenden. Die Genauigkeit der Methode liegt in der gleichen Größenordnung (Standardabweichung 1,86% bezogen auf die gefundene Wirksamkeit) wie die durch einen Tierversuch mit 250 Kaninchen erreichbare. Es werden die Untersuchungsergebnisse von 38 verschiedenen Proben mitgeteilt und mit dem biologischen Test verglichen. Unter anderem wurden auch Protamin-Zink-Insulin-Suspensionen untersucht. — Die Arbeitsweise ist im einzelnen beschrieben. Die Wirksamkeit E der Probe wird nach der Formel $E_s = [g_s \cdot E_s \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot (A_1 - A_2)] \cdot [T_s \cdot (g_2 \cdot A_1 \cdot T_1 - g_1 \cdot A_2 \cdot T_2)]^{-1}$ (I.E./mg) aus den Meßdaten berechnet. Die Indices 1 und 2 beziehen sich auf die beiden Einwaagen der zu untersuchenden Substanz, der Index s gilt für den Standard. g ist die Menge Insulin in Gramm, T das Gesamtgewicht Insulin + zugefügte Säure (0,05 n Salzsäure), A die gemessene Extinktion.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **29**, 417—422 (1958). Res. Labs. N. V. Organon, Oss (Niederlande). — [2] Light, A., and M. V. Simpson: Nature (London) **177**, 223 (1956). — [3] Wolf, G.: Naturwissenschaften **43**, 422 (1956); vgl. diese Z. **156**, 287 (1957). — [4] Bastian, R., R. Weberling and F. Palilla: Analyt. Chemistry **22**, 160 (1950); vgl. diese Z. **132**, 372 (1951). — Hiskey, C. F.: Analyt. Chemistry **21**, 1440 (1949); vgl. diese Z. **135**, 354 (1952). — Hiskey, C. F., J. Rabinowitz u. I. G. Young: Analyt. Chemistry **22**, 1464 (1950); vgl. diese Z. **135**, 355 (1952).

D. Jentzsch

Eine colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Tocopherol und Tocopherolacetat im Plasma beschreibt G. Rindi[1]. Nach alkalischer Verseifung in Gegenwart von Ascorbat, welches das Vitamin E vor Oxydation schützt, wird das Gesamttocopherol durch eine modifizierte $FeCl_3$-α,α'-Dipyridylreaktion ermittelt. Das freie Tocopherol wird in einer 2. Probe auf die gleiche Weise unmittelbar bestimmt. Für das störende Carotin wird eine Korrektur angegeben. Die Genauigkeit ist nach den angegebenen Werten als gut zu bezeichnen. Bei Proben mit zugesetztem Tocopherol werden im Durchschnitt 95% wiedergefunden.

[1] Int. Z. Vitaminforsch. **28**, 225—234 (1958). Univ. Pavia (Italien). L. Acker

Über die Absorptionsspektren von ikterischen Seren und künstlichen Bilirubin-Eiweißgemischen berichtet R. Bourrillon[1]. Reines Bilirubinnatrium zeigt in wäßriger Lösung ein Maximum bei 435 mμ. In normalen oder hämolytischen Seren liegt ein Bilirubinmaximum bei 460 mμ, ein zweites bei 410—415 mμ kann auf Hämoglobin bezogen werden. Ikterische Seren zeigen maximale Absorption bei 450—(455) mμ und mitunter noch bei 420 mμ. Isoliert man durch Alkoholfällung diesen Bilirubin-Eiweißkomplex, so besitzt er nach Lösen in Wasser nur ein Maximum bei 450 mμ (im löslichen Anteil Maximum bei 420 mμ). Dasselbe Maximum (450 mμ) weist Gallenbilirubin auf, es wird bei Serumzusatz häufig nach 420 mμ verschoben. Möglicherweise liegt Bilirubin in der Galle als Makrokomplex vor, der auf Serumzusatz dissoziiert.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 111—125 (1958). Fac. Med., Paris (Frankreich).

E. Müller, Würzburg